Ch.
0. b
190

Handbuch

der

chemischen Technologie.

Von

Rudolf von Wagner.

Zwölfte Auflage.

Bearbeitet

von

Dr. Ferdinand Fischer

in Hannover.

Mit 470 Abbildungen.

„Die Praxis soll befruchtet werden durch die Forschungen der Wissenschaft, und die Wissenschaft sich erproben an den Mittheilungen aus der Praxis."

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1886.

Alle Rechte vorbehalten.

BIBLIOTHECA BERGENSIS

Vorrede zur achten Auflage,

mit Berücksichtigung der Vorreden der früheren Auflagen.

Der achten Auflage meiner chemischen Technologie, die der siebenten nach zwei Jahren schon folgt, sind nur wenige Worte mit auf den Weg zu geben. Die Anordnung des Materials ist zwar in dieser Auflage im wesentlichen unverändert geblieben, doch habe ich, den Wünschen einiger Fachgenossen Gehör schenkend, die Rohstoffe und Produkte der chemischen Industrie und die Technik des Glases und der Thonwaaren, die in den früheren Auflagen einen gemeinschaftlichen Abschnitt bildeten, in zwei gesonderte Abtheilungen gebracht. Der mit der chemischen Fabrikindustrie sich beschäftigende Abschnitt wurde vielfach erweitert und viele Kapitel desselben sind vollständig neu bearbeitet worden. Die Schilderung der Technik der Kali- und Ammoniaksalze, so wie die der Theerfarben, wurde der gesteigerten Bedeutung dieser Produkte entsprechend, eine erweiterte und eingehendere. Die chemischen Formeln sind durchweg Molekularformeln. Ungeachtet der theilweisen Umarbeitung des Buches und der vielen Zusätze und Verbesserungen, ist es durch grösseres Format und compresseren Druck ermöglicht worden, die Bogenzahl der vorigen Auflage unverändert zu lassen. Von der vorliegenden Auflage erscheint unter meiner Mitwirkung eine englische Bearbeitung von Herrn Professor Dr. William Crookes (R. S. F.) in London und eine französische Uebersetzung von Herrn Professor Dr. L. Gautier in Melle (Deux-Sèvres). Eine unlängst in den Niederlanden erschienene holländische Uebertragung (der zum Theil veralteten siebenten Auflage) ist ohne mein Mitwissen und ohne Erlaubniss meines Verlegers veröffentlicht worden. Die erste Auflage des vorliegenden Buches, die ich als Privatdocent der chemischen Technologie in der philosophischen Facultät der Hochschule meiner Vaterstadt Leipzig herausgab, erschien im September 1850, unmittelbar nach dem Schlusse und unter den Eindrücken der in Leipzig in der Centralhalle durch Geh. Rath Dr. Albert Weinlig und dem gegenwärtigen Chef des k. preuss. statistischen Bureau Herrn Geh. Ober-Regierungsrath Dr. Ernst Engel ins Leben gerufenen deutschen Gewerbeausstellung. Die beiden nächsten Auflagen, von denen die zweite im Mai 1853 und die dritte im Juli 1856 versendet wurden, bearbeitete ich von Nürnberg aus, wo ich, abgesehen von einem halbjährigen Aufenthalte in München als Secretair und Mitglied der unter Staatsrath Dr. von Hermann tagenden Beurtheilungscommission der allgemeinen deutschen Industrieausstellung von 1854, vier Jahre an der königl. Gewerbeschule als Professor wirkte. Die nächsten fünf Auflagen, von denen

die vierte im Mai 1859,
„ fünfte „ „ 1862,
„ sechste im October 1865,
„ siebente im März 1868

veröffentlicht wurde, bearbeitete ich von der Hochschule Würzburg aus, deren staatswissenschaftlicher Facultät ich als Ordinarius seit 1858 angehöre, vielfach unterstützt durch meine Erfahrungen als Regierungs-Commissair und Mitglied der Jury der internationalen Industrieausstellungen in London (1862) und Paris (1867), durch das Studium der Tentoonstelling in Amsterdam (1869), durch Reisen in den Industrieländern Centraleuropas und endlich durch Beiträge und Rathschläge von Freunden und Collegen, denen ich hiermit, nach Beendigung der achten Auflage, meinen verbindlichsten Dank abstatte.

Universität Würzburg, den 10. December 1870.

Rudolf Wagner.

Vorwort zur zwölften Auflage.

Rudolf v. Wagner schrieb am 7. September 1880 das Vorwort zur 11. Auflage. Wenige Tage später, am 4. October, abends $5^1/_2$ Uhr, endete ein Herzschlag plötzlich die rastlose Thätigkeit dieses, um die chemische Technologie so hochverdienten Mannes.

Als im vorigen Jahre eine neue Auflage dieses Handbuches erforderlich wurde, erschien es mir zweifellos, dass, um dem Buche seinen Charakter zu wahren, an der Anordnung des Stoffes nicht das geringste, an dem Inhalte aber nur das durchaus nothwendige geändert werden dürfe.

Ich musste mich daher darauf beschränken, inzwischen Veraltetes entsprechend zu kürzen oder zu streichen, dafür aber die Fortschritte der letzten 5 Jahre überall einzufügen oder doch auf dieselben zu verweisen*). Wie bedeutend dieselben sind, ergibt sich u. A. daraus, dass auf diese Weise gegenüber der vorigen Auflage, fast $^1/_3$ der vorliegenden völlig neu wurde.

Dass ein grosser Theil der Fremdwörter verdeutscht worden ist, möge nebenbei erwähnt werden.

Hannover, den 14. März 1885.
(Alleestr. 9.)

Ferdinand Fischer.

*) Hierzu wurde, der leichteren Uebersicht wegen, wesentlich der Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Industrie, Leipzig, Otto Wigand (J.) gewählt.

Inhalt.

Einleitung.

Definition des Begriffs Technologie 1. Unterschiede zwischen Gewerbelehre, Gewerbekunde und Technologie 1. Mechanische Technologie 2. Chemische Technologie 2.

I. Abschnitt.

Chemische Metallurgie.

(Seite 5—124.)

Allgemeines 5. Metallurgie 5. Metallurgische Hüttenkunde 5. Erze 5. Aufbereitung 6. Vorbereitung 6. Zugutemachen 7. Beschicken 7. Hüttenprodukte (Edukte, Hüttenfabrikate, Zwischenprodukte, Abfälle) 7. Schlacken 8. Gewerbseigenschaften der Metalle 9. Preisverhältnisse der wichtigeren Metalle 11.

Eisen 12. Eisenerze 12. α) Roheisen 13. Ausbringen des Eisens 13. Theorie des Ausbringens 13. Hohofen und Hohofenprocess 14. Gebläse 15. Winderhitzungsapparate 15. Gang der Schmelzung 16. Chemischer Process im Hohofen 16. Theorie des Hohofenprocesses 17. Roheisen oder Gusseisen 20. Weisses Roheisen 21. Graues Roheisen 21. Zusammensetzung der Roheisensorten 23. Eisengiesserei 23. Schacht- oder Kupolofen 24. Flammenofen 25. Förmerei 25. Adouciren (Tempern) 25. Emailliren von eisernen Geschirren 26. β) Schmiede- oder Stabeisen 26. Herdfrischung 26. Schwedischer Frischprocess 28. Puddelprocess 28. Feinen oder Raffiniren 28. Puddeln mit Gas 30. Dank's rotirender Puddelofen 30. Verfeinerung des Stabeisens auf dem Walzwerk 31. Blechfabrikation 32. Drahtfabrikation 32. Eigenschaften des Stabeisens 32. γ) Stahl 33. Gewinnungsarten des Stahls 33. I. Frischstahl 34. 1) Herdfrischstahl 34. 2) Flammenofenfrischstahl (Puddelstahl) 34. 3) Bessemerstahl 34. 4) Uchatiusstahl 39. Siemens-Martinstahl 39. II. Kohlungsstahl 39. Cementstahl 40. Gerbstahl 40. Gussstahl 40. III. Flussstahl 41. Glisentistahl 41. Verstählen (Einsatzhärtung) 41. Eigenschaften des Stahls 42. Anlassen (Nachlassen) des Stahls 42. Wolframstahl 43. Titanstahl 43. Chromstahl 43. Damascenerstahl 43. Zusammensetzung des Stahls 43. Stahlstich (Siderographie) 43. Stahlproduktion 44.

Mangan 47. Vorkommen 47. Darstellung 47. Ferromangan 47. Kupfermanganlegirung 48. Manganneusilber 48.

Kobalt 48. Metallisches Kobalt 48. Kobaltfarben 48. Safflor oder Zaffer 48. Smalte 48. Kobaltultramarin 49. Coelin oder Coeruleum 49. Rinman's Grün 49. Kobaltoxydul 50. Kobaltviolett 50. Kobaltwolframiat 50. Kobaltgelb 50. Kokaltbronze 50.

Nickel 50. Nickelerze 50. Gewinnung des Nickels 51. Concentrationsschmelzen auf Stein 51. auf Speise 52. auf Schwarzkupfer oder Nickelsauen 52. Darstellung von Nickel auf trocknem Wege 52. auf nassem Wege 52. Kupfernickel 53. Würfelnickel 53. Gewinnung des Nickels aus neucaledonischen Erzen 54. Eigenschaften des Nickels 54. Nickelplattirtes Blech 55.

Kupfer 55. Kupfererze 55. Kupfergewinnung in Schachtöfen 56. Garmachen 58. Saigerung 59. Zugutemachen der Erze in Flammenöfen 59. Verschmelzen der gerösteten Erze 60. Rösten des Rohsteines 60. Concentrationsstein 60. Roh- oder Schwarzkupfer 60. Garmachen des Schwarzkupfers 61. Gewinnung des Kupfers aus oxydirten Erzen 63. auf nassem Wege 63. Cementkupfer 63. Neuere Processe der nassen Kupfergewinnung 63. Eigenschaften des Kupfers 65. Zusammensetzung des käuflichen Kupfers 66. Kupferproduktion 66.

Legirungen des Kupfers 67. Bronze 67. Glockenmetall 67. (Kanonenmetall 67. Stahlbronze von Uchatius 67. Stahlbronze 67. Kunstbronze 68. Phosphorbronze 68.) Messing 68. („Cuivre poli", Glanzmessing, Tombak, Blattgold, Aichmetall, Sterrometall, Muntzmetall 69.)

Bronzefarben 69. Neusilber 69. (Chinasilber, Perusilber, Alfénide, Christoflemetall, Alpacca 70.) Nickelmünzen 70. Weisskupfer 70. Kupferamalgam (Metallkitt) 70.

Blei 70. Bleierze 70. Gewinnung des Bleies aus dem Bleiglanze I. durch Niederschlagsarbeit 70. II. durch Röstarbeit 71. Flugstaub 73. Werkblei 73. Frischprocess 73. Eigenschaften des Bleies 73. Anwendung des metallischen Bleies 74. Schrotfabrikation 74. Legirungen des Bleies 75. (Schnellloth der Klempner 75. Legirung zu Orgelpfeifen 75. Zapfenlagermetall 75. Hartblei 75. Calain oder Legirung zu Schiffsnägeln 75.) Bleiproduktion 75.

Zinn 76. Zinnerze 76. Seifenwerke 76. Zinnseifen 76. Vorkommen und Gewinnung des Zinnes 76. (Dörner 77. Härtlinge 77. Körnerzinn 77. Blockzinn 77. Stangenzinn oder Rollzinn 77.) Eigenschaften und Zusammensetzung des Zinnes 77. Anwendung desselben 78. (Stanniol und Spiegelfolie 78. Schlagsilber oder unächtes Blattsilber 78. Compositionsmetall 78. Britanniametall 78. Zinnasche 78.) Verzinnen 78. Verzinnen von Kupfer 79. Verzinnen von Messing 79. Weissblechfabrikation 79. Verwerthung der Weissblechabfälle 79. Moiré metallique 79.

Wismuth 79. Vorkommen und Gewinnung 79. Eigenschaften und Anwendung des Wismuths 80. Wismuthlegirungen 80.

Zink 81. Zinkerze 81. Gewinnung des Zinkes in Muffeln 81. in Röhren 82. in Tiegeln 82. Zinkgewinnung mit Gasfeuerung 83. Eigenschaften des Zinkes 83. Anwendung desselben und Zinkproduktion 84.

Kadmium 85. Wood's Legirung 85. Schwefelkadmium 85.

Antimon 85. Antimonerze 85. Ausschmelzen von Schwefelantimon 86. Darstellung von metallischem Antimon durch Rösten 86. durch Eisen 87. Eigenschaften des Antimons 87. Eisenschwarz 87. Antimonlegirungen 87. (Schriftgiessermetall 87. Britanniametall 87. Pewtermetall 87. Asberrymetall 87.) Antimonproduktion 88.

Arsen 88. Arsenerze 88. Arsenige Säure 88. (Darstellung 88. Anwendung 89.) Arsensäure 89. (Saures Natriumarseniat 89. Gesättigtes arsensaures Natron 89.) Realgar (Rothglas) 89. Weissfeuer 89. Operment oder Auripigment (gelbes Arsenglas) 89. Königsgelb 89. Rhusma 90.

Quecksilber. 90. Quecksilbererze 90. Gewinnung durch Rösten 90. (in Idria 90. in Spanien 91.) durch Zerlegen des Schwefelquecksilbers durch Zuschläge 94. (in Böhmen 94. in der bayerischen Pfalz 94.) Eigenschaften des Quecksilbers 95.

Platin 95. Vorkommen 95. Platinerze 95. Analyse derselben 95. Gewinnung des Platins aus den Erzen nach Wollaston 95. nach dem Verfahren von Deville und Debray 96. Eigenschaften des Platins 96. Platinmohr und Platinschwamm 96. Gehämmertes und geschmolzenes Platin 96. Anwendungen des Platins 96.

Silber 97. Silbererze 97. I. Gewinnung des Silbers 1) durch Ausschmelzen 97. 2) α. durch europäische Amalgamation 98. β. durch amerikanische Amalgamation 98. 3) Silbergewinnung nach Augustin 99. 4) nach Claudet 99. 5) nach Gibb 100. 6) nach Ziervogel 100. Andere Methoden der hydrometallurgischen Silbergewinnung 100. II. Extraction mittelst Blei 100. III. Silberhaltiges Werkblei 100. Entsilbern des Werkbleies 1) durch Abtreiben 101. 2) durch Pattinsoniren 101. 3) mittelst Zink 102. 4) Feinbrennen des Silbers 102. Silberproduktion 102. Chemisch reines Silber 103. Eigenschaften des Silbers 103. Legirungen des Silbers 103. Silbermünzen 104. Silberprobe (1) durch Kupellation 104. 2) Titrirprobe 104. 3) Hydrostatische Probe 104). Versilbern 105. (durch Plattiren 105. durch Feuer 105. auf kaltem Wege 105. auf nassem Wege 105). Schwarzfärben des Silbers 105.

Gold 105. Vorkommen als Berggold und Waschgold 105. Analysen von Gediegengold 105. Ferneres Vorkommen des Goldes 105. Goldproduktion 106. Gewinnung des Goldes aus dem Sande durch Waschen 106. durch Quecksilber 106. durch Natriumamalgamation 106. durch amalgamirte Kupferplatten 106. durch Verschmelzen 106. aus eingesprengtem Golde 106. Extraction des Goldes auf nassem Wege 106. Goldscheidung 107. (1) durch Schwefelantimon 107. 2) durch Schwefel und Bleiglätte 107. 3) α. durch Cementation 107. β. nach Miller's Verfahren 107. 4) durch Quartation 107. 5) durch Schwefelsäure oder Affination 108.) Chemisch reines Gold 108. Eigenschaften des Goldes 108. Legirungen, Färben des Goldes 109. Goldprobe 109. Vergolden 109. (mit Blattgold 110. auf kaltem Wege 110. auf nassem Wege 110. Feuervergoldung 110). Talmigold 111.

Aluminium 111. Gewinnung aus Chloraluminium-Chlornatrium 111. aus Kryolith 111. Eigenschaften des Aluminiums 112. Aluminiumbronze 112. Anwendung des Aluminiums 112.

Magnesium 113. Darstellung und Eigenschaften des Magnesiums 113. Verwendung zur Beleuchtung 115.

Verwendung der Elektricität in Hüttenwerken 115. Geschichte 115. Metallgewinnung 116. Zinkgewinnung 116. Verarbeitung der Schwefelerze 117. Kupferaffinirung 119. Bleiraffinerie 120. Silberraffinerie 121. Zinngewinnung aus Weissblechabfällen, Justiren der Münzplättchen, — Spitzen der Nadeln, die Galvanoplastik 121. Vergoldung, Versilberung u. s. w. 122. Das Aetzen auf galvanischem Wege 123. Metallochromie 123. Elektrotypie 124. Glyphographie 124.

II. Abschnitt.

Die Metallverbindungen.

(Seite 125—152.)

Eisenverbindungen 125. Eisenvitriol 125. Eisenmennige 126. Gelbes Blutlaugensalz 126. (aus thierischen Abfällen 126. mit dem Stickstoff der Luft 128. mittels Schwefelkohlenstoff 128. Anwendung 129). Rothes Blutlaugensalz 129. Cyankalium 129. α) Berliner Blau 129. β) Neutrales Berliner Blau 129. Basisches Berliner Blau 129. Darstellung 130. Turnbull's Blau 130. Lösliches Berliner Blau 130.

Kupferverbindungen 131. Kupfervitriol 131. Doppelvitriol 132. Kupferfarben 132. (Braunschweiger Grün 132. Bremerblau und Bremergrün 132. Casselmann's Grün 133. Mineralgrün oder Scheele's Grün 133. Mineralblau 133. Kalkblau 134. Oelblau *(Bleu Horace Vernet)* 134. Schweinfurter Grün 134. Zinnsaures Kupfer oder Gentele's Grün 134. Egyptisch Blau 134.) Grünspan 135.

Blei- und Chromverbindungen 135. Bleioxyd, Massicot oder Bleiglätte 135. Mennige 136. Bleisuperoxyd 136. Essigsaures Blei (Bleizucker) 136. Dreibasisch essigsaures Blei 137. Kaliumchromat 137. Kaliumdichromat 138. Chromsäure 138. Bleichromat 138. Guignet's Grün 138. Chromgelb 138. Chromroth 139. Chromorange 139. Chromoxyd 139. Mittlergrün, Smaragdgrün, Pannetier's Grün, Arnaudon's Grün, Matthieu-Plessy's Grün, Schnitzergrün 139. Dinglergrün 140. Casaligrün 140. Chromalaun 140. Chromchlorid 140. Chromsaures Eisenoxyd 140. Bleiweiss 140. Bleiweissfabrikation nach holländischer Methode 140. nach deutscher Methode 140. nach englischer Methode 141. nach französischer Methode 141. Apparat von Clichy 141. Bleisulfat 142. Theorie der Bleiweissfabrikation 142. Bleiweiss aus Chlorblei nach Tourmentin 143. Pattison's Bleiweiss 143. Eigenschaften des Bleiweisses 143. Streckung des Bleiweisses 143. Anwendung des Bleiweisses 144. Casselergelb 144. Turner's Gelb 144.

Zinnverbindungen 144. Musivgold 144. Zinnsalz 145. Zinnchlorid 145. Natriumstannat 145. Präparir- oder Grundirsalz 145.

Zinkverbindungen 146. Zinkweiss 146. Zinkvitriol 147. Griffith's Zinkweiss oder Zinkolith 147. Zinkchromat 147. Chlorzink 147. Löthsalz und Löthwasser 147. Zinkoxychlorür 147.

Antimonverbindungen 147. Antimonoxyd 147. Schwefelantimon 148. Neapelgelb 148. Antimonzinnober 148.

Quecksilberverbindungen 148. Quecksilberoxyd (Rothoxyd) 148. Quecksilberchlorid 148. Zinnober 149. Knallquecksilber 149. Zündhütchen 150.

Silberverbindungen 150. Silbernitrat 150. (Zeichentinte 150.)

Goldverbindungen 150. Goldpurpur 150. Goldsalz 151. (Goldchlorid-Chlornatrium 151. Goldchlorid-Chlorkalium 151.)

Manganverbindungen 151. Braunstein 151. Braunsteinproduktion 151. Braunsteinprobe 151. Uebermangansaures Kalium oder Kaliumpermanganat 152.

III. Abschnitt.

Rohstoffe und Produkte der chemischen Grossindustrie.

(Seite 153—376.)

Kalisalze 153. Quellen des Kalis 153. Natürliche Mutterlaugensalze 153. I. Darstellung der Kalisalze aus Stassfurter Salzen, namentlich aus Carnallit 154. α) Darstellung von Chlorkalium 155. β) Darstellung von Kaliumsulfat 156. γ) Darstellung von Kaliumcarbonat oder Mineralpotasche 158. II. Kalisalze aus Feldspath 158. III. Kalisalze aus dem Meerwasser 158. IV. Kalisalze aus der Asche der Vegetabilien 159. (Allgemeines über Holzasche 159. Auslaugen der Asche 159. Versieden der Rohlauge 160. Glühen und Calciniren der rohen Potasche 160. Zusammensetzung der Potasche des Handels 160. Potasche aus Hefenschlempe oder Vinasse 161.) V. Kalisalze aus der Schlempekohle der Rübenmelasse 161. Vincent's Verbesserungen in der Verarbeitung der Melassenschlempe 162. Weitere Behandlung der Schlempekohle 163. Weissgebrannte Schlempekohle 163. Raffinirte Rübenpotasche 164. VI. Kalisalze aus den Seealgen oder Tangen 165. (Calcinationsverfahren 165. Verkohlungsverfahren 165. Extraction der Algen mit Wasser 165.) VII. Kalisalze aus dem Schweisse der Schafwolle 167. Darstellung gereinigter Potasche 168. Darstellung von Aetzkali 169. Produktion an Potasche 170.

Salpeter 170. Vorkommen des natürlichen Salpeters 171. Gewinnung des Salpeters in den Salpeterplantagen 171. Behandeln der reifen Salpetererde 172. Darstellung an Rohlauge 172. Versieden der Rohlauge 172. Läutern des Rohsalpeters 173. Darstellung von Kaliumsalpeter (Conversionssalpeter) aus Peru- oder Chilisalpeter 174. (1) mittels Chlorkalium 174. 2) mittels Pot-

asche 174. 3) mittels Aetzkali 175.) Prüfung des Salpeters 175. Anwendung desselben 175. Natriumsalpeter 176. Vorkommen des Jods darin 177. Produktion von Natriumsalpeter 177.

Salpetersäure 177. Gewinnung durch Destillation von Natriumsalpeter mit Schwefelsäure 177. Bleichen der Salpetersäure 179. Condensation derselben 180. Andere Methoden der Salpetersäuredarstellung 180. Dichten der Salpetersäure 181. Rothe rauchende Salpetersäure 181. Anwendung der Salpetersäure 182.

Sprengstoffe 182. a) Das *Schiesspulver und Feuerwerkerei* 182. Schiesspulver 182. Materialien 183. 1) Zerkleinern derselben in Pulverisirtrommeln 183. in Walzmühlen 183. in Stampfmühlen 183. 2) und 3) Mengen und Anfeuchten des Satzes 184. 4) Verdichten desselben 184. 5) Körnen in Sieben 184. in der Walzen-Körnmaschine 184. Prismatisches Pulver 185. 6) Poliren 185. 7) Trocknen des Pulvers 185. 8) Ausstäuben desselben 185. 9) Verpacken 185. Eigenschaften des Pulvers 185. Zusammensetzung 186. Produkte der Verbrennung 186. — Pulverprobe 189. — Feuerwerkerei 189. (Salpeterschwefel 189. Grauer Satz 190. Kaliumchlorat mit Schwefel 190. Percussionspulver 190. Satz zu Zündnadelgewehren 190. Nitromannit 190. Nitrirter Rohzucker oder Vixorit 190. Knallanilin 190. Brandsätze 190. Farbige Feuer 191.) b) *Nitroglycerin* 191. Darstellung des Nitroglycerins 191. Zersetzungsprodukte 192. Dynamit 192. (Dualin 193. Lithofracteur 193. Coloniapulver 193. Fulminatin 193. Sebastin und Serranin 193. Kohlendynamit 193.) Sprenggummi (Sprenggallerte) 193. c) *Schiessbaumwolle* 194. α) Gewöhnliche Schiessbaumwolle 194. Darstellung derselben 194. Eigenschaften 195. Schiessbaumwolle als Surrogat des Schiesspulvers 196. Comprimirte Schiessbaumwolle 196. β) Collodium 197. Celloïdin 197.

Kochsalz 197. Vorkommen 197. Gewinnung desselben aus dem Meerwasser 198. α) mit Hülfe von Salzgärten 199. β) von Frost 202. γ) von Brennmaterial 202. Gewinnung des Steinsalzes 203. Knistersalz 203. Gewinnung der Salzsoolen 203. Darstellung des Kochsalzes aus den Soolen 204. Gradiren der Soole 204. Versieden der Soole 206. Denaturiren des Salzes 207. Eigenschaften des Kochsalzes 207. Anwendung desselben 208. Salzproduktion 208. Salzsteuer 209.

Sodafabrikation 209. α) Natürliche Soda 209. Trona, Urao 210. β) Soda aus Sodapflanzen 210. γ) auf chemischem Wege dargestellte Soda 211. 1) Der *Leblancprocess* 211. (Erzeugung von Sulfat, aus Chlornatrium und Schwefelsäure 212. aus Chlornatrium und schwefliger Säure nach Hargreaves und Robinson 214. Umwandlung des Sulfats in Rohsoda 215. Sodaöfen 215. Sodaofen mit Drehherd *(revolver)* 220. Auslaugen der Rohsoda 221. Abdampfen der Lauge 226. Sodasalz 227. Krystallisirte Soda 227. Theorie der Sodabildung 231. Verwerthung der Sodarückstände 232. Regeneration des Schwefels 234. 1) nach M. Schaffner 234. 2) nach L. Mond 236. 3) Schwefelregeneration in Dieuze 238. Theorie der Schwefelregeneration 239. 4) Neues Verfahren der Schwefelregeneration von Schaffner und Helbig 241. 2) Der *Ammoniakprocess* a) nach Dyar und Hemming und nach Schloesing und Rolland 243. b) nach Gerstenhöfer, Honigmann und E. Solvay 243. nach B. Weldon in Burstow 245. nach G. Carey und F. Hurter 245. 3) *Kryolith- und Bauxit-Soda* 247. 4) *Soda aus Natriumnitrat* 247. 5) *Soda aus Schwefelnatrium* 247. α) mit Kohlensäure 247. β) mit Eisen und Kohlensäure 247. 6) Aetznatron 248. Natriumbicarbonat 250.

Jodgewinnung 251. Vorkommen des Jods 251. Gewinnung des Jods aus Kelp 251. aus der Tangkohle 253. aus dem Perusalpeter 253. Eigenschaften des Jods 254. Jodproduktion 254.

Bromgewinnung 254. Gewinnung des Broms nach A. Frank 255. Continuirliches Verfahren der Bromgewinnung 255. Rectification des rohen Broms 258. Eigenschaften und Anwendungen des Broms 258.

Schwefel 258. Vorkommen 258. Gewinnung des Schwefels durch Ausschmelzen des natürlichen Schwefels 259. Destillation des Schwefels 260. Ausschmelzen nach Schaffner 260. Extraction mit Schwefelkohlenstoff 260. Raffination des Schwefels 260. Raffinirapparat von Lamy 261. Stangenschwefel 261. Schwefelblumen 262. Gewinnung von Schwefel 1) aus Eisenkies 263. 2) durch Rösten von Kupferkies 264. 3) als Nebenprodukt der Steinkohlengasfabrikation 264. 4) aus den Rückständen der Soda- und Potaschenfabrikation 264. 5) aus Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff 264. 6) durch Reaction von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff und Kohle 264. 7) durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff 265. Eigenschaften und Anwendung des Schwefels 265. Schwefelproduktion 265.

Schweflige Säure 266. Darstellung durch Verbrennung des Schwefels und Rösten von Schwefelmetallen 266. durch Reduction der Schwefelsäure 266. durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Schwefel (Pictet's Verfahren) 266. Eigenschaften der schwefligen Säure 267. Anwendungen derselben 267. — Calciumsulfit 267. Zweifach-schwefligsaures Natrium 268. Unterschweflige Säure (Hydroschweflige Säure) 268. Natriumthiosulfat, Darstellung desselben 268. Anwendungen 268.

Schwefelsäurefabrikation 269. a) Rauchende Schwefelsäure, Darstellung aus Ferrisulfat 270. aus Natriumbisulfat 270. aus Natriumpyrosulfat und Magnesiumsulfat (nach

Wolters) 270. Rauchende Schwefelsäure 270. b) Festes Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid 270. c) Gewöhnliche Schwefelsäure 270. Schwefelsäurebildung 271. I. *Rohstoffe der Schwefelsäurefabrikation* α) Erzeugung der Schwefligsäure: 1) Rohschwefel 272. 2) Regenerirter Schwefel aus Sodarückständen 272. 3) Schwefel aus der Steinkohle 272. 4) Schwefel in Form von Schwefelmetallen 272. β) Salpetersäure oder nitröse Gase 272. γ) Wasserdampf 272. δ) atmosphärische Luft 273. II. *Apparate zur Schwefelsäurefabrikation* 273. 1) Schwefelöfen 273. Kuhlmann's Ofen 274. Ofen zur Röstung der Pyrite (Kilns) 274. Röstofen von Gerstenhöfer 276. Röstofen von Hasenclever und Helwig 279. Röstofen von Eichhorn und Liebig 280. 2) Bleikammern 281. 3) Vorrichtungen zum Auffangen der nitrösen Dämpfe 282. α) Gay-Lussac und Lacroix Absorptionskoksthurm 283. β) Denitrirapparat von Glover (Gloverthurm) 285. III. *Einrichtung der Bleikammern* 286. IV. *Leitung des Betriebes* 287. Bleikammerprocess nach F. Hurter 289. nach C. Winkler 290. V. *Reinigung der Kammersäure* 290. Arsenentfernung nach Siding, Hunt, Dupasquier 291. VI. *Concentration der Schwefelsäure* 291. Kammersäure-Concentration in Bleipfannen 292. Vollendung der Concentration der Schwefelsäure (Pfannensäure) 293. Bréant'scher Heber 294. Platin-Blei-Concentrator von Faure und Kessler 297. Andere Concentrations-Verfahren (Kuhlmann, Kopp, Godin, Grindley, Seckendorf, Gossage) 297. VII. *Betriebsresultate* 298. Andere Methoden der Schwefelsäurefabrikation 298. Eigenschaften und Anwendung der Schwefelsäure 299. Schwefelsäure-Produktion 301.

Schwefelkohlenstoff 301. Gewinnung aus dampfförmigem Schwefel mit glühenden Kohlen 301. Destillation von Schwefelmetallen mit Kohle 301. Technische Anwendung 303. Schwefelchlorür 303. Eigenschaften und Darstellung 303.

Salzsäure und Natriumsulfat 303. Herstellung arsenfreier Salzsäure 304. Eigenschaften der Salzsäure 304. Anwendung 304. Natriumsulfat 305. Vorkommen und Gewinnung 305. Anwendung 305. Zweifach schwefelsaures Natron 305.

Chlorkalk und Chloralkalien 306. Chlor im Allgemeinen 306. Eigenschaften 306. Darstellung mit Kochsalz und Braunstein (nach W. Weldon, Schlösing) 307. Darstellung ohne Braunstein 307. (Nach A. Vogel, Péligot, Dunlop, Longmaid, Oxland, Maumené) 308. Chlorentwickelungsapparate 308. Deacon's Chlorprocess 309. Technische Ausführung 310. Condensationsapparate 311. Darstellung von flüssigem Chlorkalk 312. Verwerthung der Rückstände von der Chlorentwicklung 312. Regeneration des Mangansuperoxydes nach Dunlop 312. Gatty's Verfahren 313. P. W. Hoffmann's Regenerations-Verfahren zur gleichzeitigen Verwerthung von Chlor und Sodarückständen 313. Weldon's Verfahren 314. Andere Methoden der Verwerthung der Chlorrückstände 315. Bildung des Chlorkalks 315. Eigenschaften des Chlorkalkes 317. Chlorometrie 317. Probe von Gay-Lussac 317. Probe von Penot 317. Probe von R. Wagner 317. Chlorometrische Grade 318. Chloralkalien 318. Eau de javelle 318. Eau de Labarraque 318. Wilson's Bleichflüssigkeit (Aluminiumhypochlorid) 318. Ransy's Bleichflüssigkeit (Magnesiumhypochlorid) 318. Varrentrapp's Bleichsalz (Zinkhypochlorid) 318. Kaliumchlorat 318. Darstellung aus Kaliumcarbonat und Chlorgas 318. Ueberchlorsaures Kali 320. Technische Anwendung 320.

Alkalimetrie 321. Volumetrische Probe 321. Probe von Mohr 321. Probe von Fresenius und Will 322. Handelswerth 323.

Ammoniak und Ammoniaksalze 324. I. Anorganische Quellen 324. Darstellung der Ammoniaklösung 325. 1) Das natürliche kohlensaure Ammoniak. 2) Die Herstellung von Ammoniaksalzen bei der Borsäuregewinnung. 3) Der vulkanische Salmiak. 4) Ammoniak aus Salpetersäure beim Reinigen von Aetznatron. 5) Ammoniak aus Stickoxyd und Salpetrigsäure. 6) Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft beziehungsweise Cyanverbindungen 326. II. Organische Quellen 326. 7) Steinkohlen. α) bei der trockenen Destillation behufs der Leuchtgasbereitung 326. Mallet's Apparat 326. β) bei der Ueberführung in Koks. γ) bei der Verbrennung z. B. Hohofenprocess. — Ammoniakgewinnung aus Gaswässern 326. Lunge's Apparat 327. Verarbeitung der Gaswässer auf Ammoniaksulfat 328. Solvay-Apparat 329. Destillationsapparat von H. Grüneberg 329. Apparat von J. Gareis 331. 8) Ammoniak aus gefaultem Harn 332. 9) Ammoniak durch trockene Destillation von Thiersubstanz (Knochen, Hautabfälle) 333. 10) Ammoniak aus Tankwasser 334. 11) Ammoniak als Nebenprodukt der Rübenzuckerfabrikation α) bei der Scheidung. β) bei Verarbeitung der Melasse auf Schlempe (Vinasse) nach Vincent 335. Technisch wichtige Ammoniaksalze 335. Salmiak 335. Vorkommen 335. Reinigung durch Sublimation 335. Technische Anwendung 337. Ammoniaksulfat 337. Vorkommen 337. Ammoniakcarbonat 337. Hirschhornsalz 337. Riechsalz 338. Ammoniumnitrat 338. Schwefelammon 338.

Seifenfabrikation 338. Rohstoffe der Seifenfabrikation 338. I. *Fette.* Palmöl 339. Illipe- oder Bassiaöl 339. Galambutter 339. Carapöl 339. Vateriatalg 339. Mafurratalg 339. Cocosnussöl 339. Talg (Unschlitt) 339. Schmalz (Schweinefett) 340. Oliven- oder Baumöl 340. Hanföl 340. Thran (Fischthran) 341. II. *Lauge* 341. Soda- oder Seifenstein 341. Theorie der Seifenbildung 341. Kernseife 342. Die geschliffene oder glatte Seife 342. Die gefüllte Seife 342. Herstellung der Hauptsorten von Seifen 343. Talgkernseife 343. Kerben der Seife 343. Olivenöl-

seife 344. (Vorsieden, Klarsieden, Aussalzen.) Oelsäureseife 345. Gelbe Harztalgseife 345. Gefüllte Seifen 345. Eschweger Seife 346. Cocosnussölseife 346. Weiche (Schmier-) Seifen 346. Verschiedene andere Seifen 347. Wasserglascomposition (weisse Schmierseife) 348. Toilettenseifen 348. Kaltes Parfümiren 348. Anwendung der Seifen 348. Seifenprobe 349. Unlösliche Seifen 349. Calcium-, Parfüm-, Aluminium-, Magnesia-Seifen 349. Mangan-, Zink-, Kupfer-, Zinn-, Quecksilber-, Silber-, Gold-, Blei-Seife (Pflaster) 349.

Borsäure und Borax 351. Natürliches Vorkommen 351. Theorie der Bildung der Borsäure 352 (nach Dumas und Payne, P. Boley, R. Wagner, Warington und Popp, C. Schmidt). Gewinnung der Borsäure 352. Reinigung 353. Eigenschaften 354. Technische Verwendung 354. Aseptin und Amykos 354. Borax 354. Vorkommen 354. Gewinnung aus Tinkal 355. aus Borsäure 355. Reinigen des Borax 358. Oktaëdrischer Borax 358. Anwendung des Borax 358. Quemason 358.

Thonerdepräparate 359. Alaun 359. Vorkommen in der Natur 359. Materialien zur Fabrikation 359. I. Darstellung aus Alaunstein 359. aus Alaunschiefer 360 und Alaunerde 360. Operationen bei der Darstellung 360. a) Rösten der Alaunerde 360. b) Auslaugen 361. c) Concentriren der rohen Lauge 361. d) Präcipitation oder Mehlmachen 361. e) Waschen 362. f) Umkrystallisiren 362. III. aus Thon 362. Die Darstellung des Alauns aus Kryolith 362. Thomsen's Methode 363. aus Bauxit 364. aus Hohofenschlacken 364. IV. Fabrikation von Alaun aus Feldspath und ähnlichen Gesteinen 364. Eigenschaften des Alauns 364. Ammon-Alaun 365. Aluminiumsulfat 365. Concentrirter Alaun des Handels 365. Eigenschaften 365. Darstellung 366. Natrium-Aluminat 366. Darstellung 366. Technische Anwendung 367. Aluminiumacetat 367. Rothbeize (Rouge mordant) 368. Thonerdehydrat 368. Darstellung 368. Aluminiumthiosulfat 368. Aluminiumhypochlorid (Wilson's Bleichflüssigkeit zum Bleichen) 368. Aluminiumsulfit (zur Läuterung der Rübensäfte) 368. Aluminiumoxalat, Chloraluminium 368.

Ultramarin 368. Vorkommen in der Natur 368. Künstliches Ultramarin 369. Rohstoffe 369. 1) Aluminiumsilicat (reine Porzellanerde). 2) Calcinirtes Natriumsulfat. 3) Calcinirte Soda. 4) Schwefelnatrium. 5) Schwefel. 6) Holzkohlen- oder Steinkohlen-Pulver. Darstellung des Ultramarins 370. I. Sulfat-Ultramarin (Nürnberger Verfahren) 370. α) grünes Ultramarin 370. β) Ueberführung in Ultramarinblau (Blaubrennen) 371. II. Soda-Ultramarin (belgisches und französisches Verfahren) 372. Ultramarinmutter 373. Tiegelofen und Muffelprocess 373. III. Kieselerde-Ultramarin 374. Violettes Ultramarin 375. Constitution des Ultramarins 375. Eigenschaften und Anwendung des Ultramarins 376. Grünes Ultramarin 376. Verfälschung des Ultramarins 376.

IV. Abschnitt.

Technik des Glases, der Thonwaaren, des Gypses und Mörtels.

(Seite 376—504.)

Glasfabrikation 376. Geschichte 376. Zusammensetzung des Glases 378. Löslichkeit des Glases 384. Bestimmung der Widerstandsfähigkeit 386. Entglasen 386. Farbige Gläser 387. Physikalische Eigenschaften 389. Rohmaterialien 390. Entfärbungsmittel 391. Glasscherben 392. Glashäfen 392. Glasöfen 393. Siemens' Regeneratorofen 396. Siemens' Wannenofen 399. Vorbereitung des Satzes 401. Fritten 402. Heissschüren 402. Läutern 402. Kaltschüren 402. Fehler der Glasmasse 403. Eintheilung des Glases 403. (nach der Fabrikation und Bestimmung 403. nach der Formgebung 404.) *A.* Das Wasserglas 404. Stereochromie 405. (Kalium-, Natrium-, Doppelwasser- und Fixirungswasserglas 404.) Tafelglas 406. Satz 406. Werkzeuge 406. (Pfeife, Heft- oder Nabeleisen, Marbel, Abstreichblech, Scheere etc. 406.) Mondglas 407. Walzenglas 408. Spiegelglas 410. Geblasenes Spiegelglas 410. Gegossenes Spiegelglas 411. (Einschmelzen und Läutern der Glasmasse 411. Giessen und Kühlen 411. Schleifen und Poliren 412.) Belegen der Spiegel 412. (mit Zinnamalgam 413. Silberspiegel 413. Ueberziehen mit Silberamalgam 413.) Vergolden des Glases 414. Platinspiegel 414. — *B.* Hohlglasfabrikation 414. Glassätze 414. (Flaschen 414. Bechergläser 416. Glasstäbe 416. Pressglas 416. — *C.* Hartglas 416. Wesen der Glashärtung 417. Eigenschaften des zu härtenden Glases 417. Härtebäder 417. Eigenschaften des Hartglases 418. Theorie der Glashärtung 419. Verwendbarkeit des Hartglases 419.) Bleikrystall 420. Glassätze 420. Schleifen 421. Optisches Glas 421. (Flintglas 422. Thalliumglas 422. Crown- oder Kronglas 423. Achromatische Linsen 423.) Künstliche Edelsteine (Amausen) 423. Buntglas 424. Glasmalerei 425. Specielle Glassorten 427. Beinglas 427. Alabaster- oder Opalglas 427. Kryolithglas oder *hot-cast-porcelain* 427. Milchglas 427. Mousselinglas 428. Achatglas 428. Haematinon 428. Haematinon oder Astralit 428. Aventuringlas 428. Irisirendes Glas 428. Glasincrustationen 429. Filigranglas (Faden- oder Petinetglas) 429. Reticulirtes Glas 429. Millefiori 429. Glasperlen 430. Venetianer Perlen 430. Massive Perlen 430.

Gewickelte Perlen 431. Hohle oder geblasene Perlen 431. Kropfperlen 431. Marcasit- oder Spiegelperlen 432. Aetzen in Glas 432. Glasdruck oder Hyalographie 432. Tilghman's Sandstrahlmaschine zum Glasätzen 433.

Technologie der Thonwaaren 433. a) Der Thon und seine Bildung 433. Feldspath 434. Bildung des Thones 434. Porzellanerde 434. Eigenschaften des Thones 435. Arten des Thones 436. (Töpferthon 436. Walkererde 436. Mergel 436. Lehm 436. Löss 436.) Verhalten der Thone bei der Bearbeitung 438. Färbungen beim Brennen 440. Ausblühungen 440. Rauchgase 441. Feuerfestigkeit 442. Zusammensetzung der Kaoline 445. b) Herstellung der Thonwaaren 446. Geschichtliches 446. Beziehungen der Thonwaaren zur Archäologie 447. Eintheilung der Thonwaaren 449. I. Hartes Porzellan 450. Materialien 450. Schlämmen und Trocknen der Masse 452. Kneten und Faulen 452. Formen der Masse 453. — Trocknen der Porzellansachen 454. Glasur 454. Auftragen derselben durch Eintauchen 457. mittelst Bestäuben 457. durch Begiessen 457. durch Verflüchtigen 457. Lüster 458. Casetten oder Kapseln 458. Porzellanofen 458. Entleeren des Ofens 460. Gasbrennofen 460. Fehler der Porzellanmasse und der Glasur 460. Porzellanmalerei 460. Decoriren des Porzellans 460. (Vergoldung 462. Muschel- oder Malergold 462. Glanzgold 462. Versilbern 462. Verplatiniren 462.) Lithophanien 462. Lithoponien (*Email ombrant* oder *Email de Rubelles*) 462. II. Weiches oder Frittenporzellan 463. (Französisches Porzellan 463. Englisches Porzellan 463. Parian u. Carrara 464.) III. Steinzeug 464. α) Feines weisses Steinzeug 464. β) Wedgwood 464. γ) Gemeines Steinzeug 465. Steinzeugöfen 465. Terralith und Siderolith 467. IV. Fayence 467. (Majolika 467. Feine Fayence 468. Gemeine emaillirte Fayence 468. Verzierung der Fayence 469. *Flowing colours* 469. Lüster 470.) Etruskische Vasen 470. Thönerne Pfeifen 470. Kühlkrüge oder Alcarrazas 471. V. Gemeines Töpfergeschirr 471. Weisstöpferei 471. Brauntöpferei 471. Bleiglasur 472. Bleifreie Glasuren 472. Brennen der Töpferwaaren 472. VI. Backstein-, Ziegel- und Röhrenfabrikation 472. Terracottwaaren 472. Ziegelmaterial 473. Brennen der Ziegel 473. Continuirliche Brennöfen 473. Ringofen von Hoffmann 474. Bock's Kanalofen 477. Gasfeuerung 477. Feldziegeleien 479. Klinker 480. Dachziegel 480. Hohlziegel 481. Leichte Ziegelsteine 481. Loh- oder Schwammsteine 481. Tuffziegel 482. Feuerfeste Steine 482. Dinasteine 483. Ganister 483. Erdbasische feuerfeste Materialien 483. Thon- und Drainröhren 483. Schmelztiegel 484. Hessische Tiegel 484. Chamottetiegel 484. Graphittiegel 484. Kalktiegel 484. Magnesiatiegel 484. Spinelltiegel 484. Bauxittiegel 484. Tiegel aus Gaize 484.

Kalk und Kalkbrennen 484. Vorkommen des Kalkes 484. Eigenschaften 485. Kalkbrennen in Meilern 485. in Feldöfen 485. mit unterbrochenem Gange 485. Periodische Kalköfen 485. Continuirliche Kalköfen 487. Eigenschaften des gebrannten Kalkes 488. Löschen des Kalkes 488. Anwendung des Kalkes 489.

Mörtel 489. Luftmörtel 489. Erhärten desselben 490. Hydraulischer Mörtel 490. Hydraulischer Kalk 490. Natürliche Cemente 490. 1) Trass oder Duckstein 491. 2) Puzzuolane 491. 3) Santorin 491. Künstliche Cemente 491. Portland-Cement 492. Deutscher Cement 494. Concrete 494. Scott's Gypscement 495. Erhärten des hydraulischen Mörtels 495. Magnesiacement 498.

Gyps und Gypsbrennen 499. Vorkommen des Gypses 499. Eigenschaften desselben 499. Brennen des Gypses 500. Gypsbrennofen, gewöhnlicher 500. nach Scannegatty und Dumesnil 500. Mahlen des Gypses 502. Anwendung desselben 502. Gypsabgüsse 502. Stucco 503. Annalin 503. Härten des Gypses 503. Pariancement 504. Härten des Gypses mit Wasserglas 504. mit Kieselfluorwasserstoffsäure 504. mit Eibischwurzel 504. Abwaschbarmachen der Gypsabgüsse 504.

V. Abschnitt.

Vegetabilische Rohstoffe und deren Verarbeitung.

(Seite 505—719.)

Technologie der Pflanzenfaser 505. Allgemeines über Pflanzenfaser 505. — Flachs 505. (Rösten 505. Brechen 506. Ribben 506. Hecheln 506. Gewirre oder Hede 506. Ausbeute an Flachs 506. Spinnen und Weben des Flachses 506. Appretur 507.) — Hanf und andere Gespinnstpflanzen 507. (Chinesisches Gras 507. Nessel 507. Raméehanf 507. Rheahanf 507. Jute 507. Hibiscushanf 507. Sunnhanf 508. Alleghanyhanf 508. Neuseeländischer Flachs 508. Aloëhanf 508. Manillahanf 508. Ananashanf 508. Pikahahanf 508. Kokosnussfaser 508.)

Baumwolle 508. (Arten derselben 508. Spinnen der Baumwolle 509.) Stellvertreter der Baumwolle 509. Unterscheidung der Baumwollfaser von der Leinfaser 509. Untersuchung gemischter Gewebe 509. Mikroskopische Untersuchung 510. Bestimmungstabelle der pflanzlichen Textilfasern 512. Appretiren der Baumwoll- und Leinenstoffe 514.

Papierfabrikation 514. Materialien derselben 515. Lumpensurrogate 515. Holzstoff 515. (a. mechan. Holzstoff 516. b. chem. Holzstoff oder Cellulose 516.) Mineral-Surrogate 519. Fabrikation des Hand- oder Büttenpapiers 520. Die Verarbeitung der Lumpen in Halbstoff und dann in Ganzstoff 520. Holländer 520. Bleichen des Stoffes 521. Antichlor 522. Bereitung des Ganzstoffes 522. Blauen 523. Leimen des Ganzstoffes 523. Vegetabilische Leimung 523. Verfertigen der Papierbogen durch Schöpfen 524. Papierformen 524. Pressen und Trocknen des Papiers 525. Leimen der Papierbogen 525. Papiersorten 525. Maschinenpapier 525. Papiermaschinen 527. Pappe und andere Papiere 530. (1) Geschöpfte Pappe 530. 2) Gekautschte Pappe 530. 3) Geleimte Pappe 530. 4) Maschinenpappe 530.) Papiermaché 531. Dachpappe 531. Papier aus farbigem Stoffe 531. Buntpapier 531. Graphitpapier 531. Pergamentpapier 531. Papierproduktion 532.

Stärkefabrikation 532. Allgemeines 532. Eigenschaften der Stärke 533. Rohmaterialien 535. I. Stärke aus Kartoffeln 535. Verfahren von Völker 536. Trocknen der Kartoffelstärke 536. II. Gewinnung von Weizenstärke 537. mit Gährung 537. ohne Gährung 538. Verfahren von Martin 538. Zusammensetzung und Anwendung der Stärke 539. — Reis-, Kastanien-, Cassava- u. Arrow-rootstärke 539. Tapioka 540. Sago 540.

Dextrin 540. Zusammensetzung desselben 540. Darstellung durch Rösten 541. durch Salpetersäure 541. durch verdünnte Schwefelsäure 541. durch Diastase 542. Anwendung des Dextrins 542.

Zuckerfabrikation 542. Allgemeines und Geschichtliches 542. Vorkommen und Eigenschaften des Zuckers 542. A. *Rohrzucker* 543. Fabrikation des Rohrzuckers 543. Zusammensetzung des Zuckerrohrs 544. Fabrikation 544. (1) Auspressen des Saftes 545. 2) und 3) Klären und Einkochen des Saftes 545.) Sorten des Rohzuckers 545. Handelswerth und Zusammensetzung derselben 545. Melasse aus Zuckerrohr 545. Raffination des Rohzuckers 546. Schmelzen und Klären 546. Filtriren der Zuckerlösung 546. Kochen des Klärsels 546. Krystallisiren und Kühlen 546. Füllen 546. Decken und Trocknen 547. B. *Rübenzucker* 547. Allgemeines und Geschichtliches 547. Arten der Rübe 548. Bestandtheile der Rübe 548. Saccharimetrie 549. Mechanische Bestimmung 549. chemische Bestimmung 551. Optische Bestimmung 552. — Gewinnung des Zuckers aus der Rübe 552. Waschen und Putzen der Rübe 552. Gewinnung des Saftes α) durch Auspressen in der hydraulischen Presse 554. Presslinge 554. in der Walzenpresse 555. in der Filterpresse 555. β) durch Ausschleudern 555. γ) durch Auslaugen des Rübenbreies (Maceration) 556. δ) durch Auslaugen der grünen Schnitzel (Diffusion) 556. Warme Diffusion 557. Entfaserung oder Entpülpung des Saftes 561. Scheidung des Saftes 561. Entkalkung durch Kohlensäure 562. durch andere Mittel 563. Filtration durch Knochenkohle 564. Dumont's Filter 564. Concentration des Saftes 565. Verkochen des Dicksaftes 566. Verarbeitung der Füllmasse 569. (α. Rohzucker-Arbeit 570. β. Consumzucker-Arbeit: 1) Krystallzucker 571. 2) Melis 571. 3) Würfelzucker und Pilé 572. 4) Farin 573.) Rübenmelasse 573. Osmose 573. Elution 574. Substitution und Ausscheidung 574. Strontianverfahren 578. Kandiszucker 580. Rübenzuckerproduktion 581. C. *Dextrose* 582. Vorkommen und Eigenschaften 582. Darstellung der Dextrose 583. aus Trauben 583. Stärkezucker 583. Zusammensetzung 585. Reiner Stärkezucker 585. Anwendung der Dextrose 586. D. *Maltose* 587. Geschichte ihrer Entdeckung 587. Eigenschaften und Darstellung derselben 587.

Gährungsgewerbe 588. Allgemeines 588. Ungeformte Fermente 588. Geformte Fermente 588. (α. Schimmelpilze 588. β. Sprosspilze 588. γ. Spaltpilze 588.) Alkoholgährung 589. Hefe 590. Rolle derselben bei der Alkoholgährung 593. Bedingungen derselben 593. Uebersicht der einzelnen Gährungsgewerbe 594.

Weinbereitung 595. Weinstock und seine Hauptarten 595. Traubenlese 595. Pressen der Trauben 595. Chemische Bestandtheile des Mostes 597. Zuckergehalt der Trauben 597. Gährung der Traubentrester 597. Abziehen und Lagern des Weines 598. Bestandtheile des Weines 599. (Alkoholgehalt des Weines 599. Bestimmung desselben mit dem Vaporimeter 600. mit dem Ebullioskop von Tabarié 600. von Malligand und Vidal 601. Extractbestandtheile 602. Mineralbestandtheile und wohlriechende Bestandtheile 603.) Krankheiten des Weines 604. Pasteurisiren 605. Klären und Gypsen des Weines 606. Rückstände der Weinbereitung 607. — Schaumweinfabrikation 607. Most- und Weinverbesserung 610. (durch Chaptalisiren 610. durch Gallisiren 611. durch Petiotisiren 612. durch Anwendung des Frostes 613. Entsäuern des Weines 613. durch Calciumcarbonat 613. durch Zuckerkalk 613. durch neutrales Kaliumtartrat 613. Zusatz von Weingeist 613. Zusatz von Glycerin oder Scheelisiren 613. Apfelwein 614.)

Bierbrauerei 614. Geschichte 614. Allgemeines 616. Materialien der Brauerei 616. Getreide 616. Hopfen 617. Conserviren desselben 618. Hopfensurrogate 619. Wasser 619. Das Specielle des Brauverfahrens 620. I. Malzbereitung 620. (a. Einweichen 620. b. Keimen der gequellten Gerste 621. c. Trocknen und Darren der gekeimten Gerste 622. Malzdarren 622. Statik der Malzbereitung 625.) II. Bereitung der Bierwürze 626. Schroten des Malzes 626. Maischen 626.

Decoctionsmethode 628. Dickmaischverfahren 629. Auf Satz brauen 631. Infusionsmethode 632. Ungekochte Würze 632. Extract der Würze 632. Kochen derselben 633. Hopfenhalten 633. Kühlen der Würze 634. Kühlgeläger 636.) III. Gährung der Bierwürze 636. Untergährung 637. Fassen und Nachgährung 639. Obergährung 640. Conserviren des Bieres 640. Bestandtheile des Bieres 640. Bierprüfung 642. (Balling's Bier-Probe 642. Araeometrische Analyse des Bieres von A. Metz 643. Nebenprodukte und Abfälle der Brauerei 645. Treber, Malzkeime, Kühlgeläger, Glattwasser, Oberteig 646.) Statistik 646.

Spiritusfabrikation 647. Allgemeines 647. Technisch wichtige Eigenschaften des Alkohols 647. Rohmaterialien der Spiritusfabrikation 648. Darstellung der Diastase (Malzbereitung) 648. Allgemeines 648. Chemismus der Saccharifikation 649. Maischprocess 649. Apparat von Hollefreund 650. von Bohm 650. von Henze 650. von Ellenberger 651. Wirkung der neuern Dämpfapparate nach Märcker und Delbrück 651. A. Darstellung der weingaren Maische 653. a) aus Cerealien 653. b) aus Kartoffeln 654. c) aus Mais und Reis 654. d) aus Rüben 656. e) aus Abfällen der Zuckerfabrikation 656. f) aus Rübenmelasse 656. g) aus Wein, Trestern und Weingeläger 657. B. Destillation der weingaren Maische 657. Gewöhnlicher Destillirapparat 658. Verbesserte Destillirapparate 659. von Pistorius 659. von Gall 661. von Schwarz 661. von Siemens 663. Continuirliche Destillirapparate 665. von Cellier-Blumenthal 665. von Derosne 665. von Ilges 666. Reinigung des Rohspiritus (Entfuselung) 669. (Vorlauf 669. Sprit 669. Nachlauf 669). Fuselöle 669. Falkmann'scher Apparat 670. Entfuselung durch Silbernitrat 670.) Ausbeute an Alkohol 671. Literprocente 671. Untersuchung des Branntweins auf Alkohol 672. Beziehungen der Brennerei zur Landwirthschaft 673. Schlempe 673. — Press- oder Pfundhefe 674. Kunsthefe 675. Spiritussteuer 676. Branntweinstatistik 676. — Steuerfreiheit des Branntweins zu gewerblichen Zwecken 677.

Brotbäckerei 677. Allgemeines 677. Brotbäckerei 677. Anmachen des Mehles 678. Kneten und Gährenlassen 678. Knetmaschinen 679. Backen 679. Backöfen 679. Surrogate des Fermentes für die Brotgährung 680. (Ammoncarbonat 680. Natriumcarbonat und Salzsäure 681. Backpulver 681. *Self raising flour* 681. mit Hülfe von Kohlensäure 681. Ausbeute an Brot 681. Zusammensetzung des Brotes 681. Verunreinigungen des Brotes mit Kupfersalzen, mit Alaun u. dgl. 681. Nährwerth des Brotes 682.

Fabrikation des Essigs und der Essigsäure 684. Entstehungsweise des Essigs 684. Darstelluug des Essigs aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten 684. Essig aus Alkohol 684. Erscheinungen während der Essigbildung 685. Aeltere Methode der Essigbildung aus Wein u. dgl. 685. Schnellessigfabrikation 686. Essigbildungsverfahren von Michaëlis 688. Essig mit Hülfe von Bacterien nach Pasteur 688. nach Hengstenberg 689. mit Hülfe von Platinmohr 690. Prüfung und Eigenschaften des Essigs 690. Acetometrie 690. Darstellung des Essigs aus Holzessig 692. Trockne Destillation des Holzes 692. Roher Holzessig 694. Reinigen desselben 694. Darstellung reiner Essigsäure 696. Essigessenzen 696. Der Holzgeist 696. Methylalkohol 696.

Conservirung des Holzes 696. Allgemeines über Dauer des Holzes 696. Conservation des Holzes durch Entfernung des Wassers vor seiner Verwendung 698. durch Entfernung der Saftbestandtheile 698. durch Luftcirculation 699. durch chemische Veränderung der Saftbestandtheile 699. (Kyanisiren 699. Burnettiren 700. Bethell's Methode 700. Methode von Payne 700.) Vererzung des Holzes 701. Boucherie's Methode 701.

Tabak 701. Arten der Tabakpflanze 701. Chemische Bestandtheile der Tabakblätter 702. Tabakfabrikation 702. Rauchtabak 703. Schnupftabak 705.

Aetherische Oele und Harze 704. Darstellung der ätherischen Oele 704. durch Auspressen 704. unter Mitwirkung des Wassers 704. Ausziehen mittelst fetter Oele 704. Anwendung derselben in der Parfümerie 704. (Riechende Wässer, Eau de mille fleurs 705. Duftextracte 705. Chemische Parfüms 705. Parfümirte Fette [Pommaden] 705.) in der Liqueurfabrikation 705. — Harze 706. Siegellack 706. Asphalt 707. Kautschuk 707. (Eigenschaften 708. Lösungsmittel 708. Verarbeitung und Anwendung 709. Vulkanisirtes Kautschuk 709. Hornisirtes Kautschuk oder Hartgummi 709. Produktion von Kautschuk 710.) Guttapertja 710. Eigenschaften 710. Lösungsmittel 710. Anwendung der Guttapertja 711. Gemenge von Guttapertja mit Kautschuk 711. Balata 711. Celluloid 711.

Firnisse 712. Oelfirnisse 712. Tapetenfirniss 712. Druckerschwärze 712. Oellackfirnisse 713. Weingeistlackfirnisse 713. Schreinerpolitur 713. Copalfirniss 713. Gefärbte Weingeistlackfirnisse 714. Terpentinöllackfirnisse 714. Wagenlack 714. Schleifen und Poliren des getrockneten Lackfirniss 714. Fassglasur 715. Pettenkofer's Regenerationsverfahren für Oelgemälde 715. — Schmiermaterialien 715.

Kitte 716. Allgemeines 716. Kalkkitte 716. (Caseïnkitt 717. Glas- und Porzellankitt 717.) Oelkitte 717. Glaserkitt 717. Glycerinkitt 717. Harzkitte 717. Marineleim 717. Zeiodelit 718. Diatit 718. Eisenkitte 718. Stärkekitte 718. Spencemetall (Eisenthiat) 719.

VI. Abschnitt.

Animalische Rohstoffe und deren Verarbeitung.

(Seite 720—795.)

Verarbeitung der Wolle 720. Abstammung und Beschaffenheit der Wolle 720. Arten der Wolle 721. Zusammensetzung derselben 721. Technisch wichtige Eigenschaften der Wolle 722. Wäsche, Schur und Sortiren der Wolle 722. Spinnen der Streichwolle 724. Kunst- und Lumpenwolle 724. Tuchfabrikation 725. (Loden 725. Walken 725. Rauhen, Scheeren und Ausrüsten des Tuches 725. Arten der tuchartigen Zeuge 725.) Verarbeitung der Kammwolle 726. Kammwollzeuge 726.

Verarbeitung der Seide 727. Arten des Seidenspinners 727. Zucht der Seidenraupe 728. Chemische Beschaffenheit der Seide 728. Zubereitung der Seide 729. (Sortiren der Cocons 729. Haspeln und Spinnen der Seide 729. Mouliniren oder Zwirnen der Seide 730. Titriren und Conditioniren der Seide 730. Entschälen der Seide 730.) Seidenweberei 733. Arten der Seidenzeuge 733. — Unterscheidung der Seide von der Wolle und den vegetabilischen Gespinnstfasern 734.

Gerberei 734. Allgemeines 734. Anatomie der Thierhaut 735. I. Roth- oder Lohgerberei 736. Gerbmaterialien 736. (Eichenrinde 736. Fichtenrinde 737. Ulmenrinde 737. Rosskastanienrinde 737. Sumach 738. Dividivi 738. Bablah 738. Algarobilla 738. Myrobalanen 738. Henné 738. Galläpfel 738. Knoppern 739. Eichenknoppern 739. Valonia 739. Chines. Galläpfel 739. Catechu 739. Kino 739.) Untersuchung der Gerbematerialien 740. Häute 740. Einzelne Arbeiten der Lohgerberei 741. A. Reinmachen der Haut 741. 1) Einweichen der Haut 741. 2) Reinigen der Fleischseite 741. 3) Reinigen der Haarseite 742. 4) Schwellen und Treiben der Häute 742. B. Gerben der geschwellten Blösse 744. 1) Einsetzen in Gruben 744. 2) Gerben in der Lohbrühe 745. Schnellgerberei 745. C. Zurichten der lohgaren Häute 745. des Sohlleders 745. des Schmal- und Fahlleders 746. (Schlichten, Falzen und Krispeln 746. Ponciren, Pantoffeln, Pressen, Aussetzen, Einfetten 746.) Juchten 748. Saffian 748. Corduan 749. Lackirtes Leder 749. Instrumenten- oder Klavierhammerleder 750. — II. Alaun- oder Weissgerberei 750. Gemeine W. 750. Ungarische W. 752. Französische oder Erlanger W. 752. Lederbereitung mit unlöslichen Seifen 753. Eisenleder nach Fr. Knapp 754. III. Sämisch- oder Oelgerberei 754. — Pergament 755. — Chagrin 756. — Fischhaut 756.

Leimfabrikation 757. Allgemeines 757. I. Lederleim 758. 1) Kalken des Leimgutes 758. 2) Versieden des Leimgutes 758. Fractionirtes Sieden 759. Dampfleim 760. 3) Formen der Gallerte 760. 4) Trocknen des Leims 760. Knochenleim 761. III. Flüssiger Leim 762. Prüfung des Leims 762. (nach Graeger 762. nach Risler-Beurat 763. nach Schattenmann 763. nach Weidenbusch 763. nach Lipowitz 763.) IV. Fischleim 764. V. Leimsurrogate 765. (Kleberleim 765. Eiweissleim 765. Caseïnleim 765.) Elastischer Leim 765.

Phosphorfabrikation 766. Allgemeines 766. Materialien der Fabrikation 766. Specielles der gewöhnlichen Phosphordarstellung 766. (1) Weissbrennen der Knochen 767. 2) Zersetzen der Knochenerde durch Schwefelsäure 768. 3) Destillation des Phosphors 768. 4) Raffination desselben 769. 5) Formen des Phosphors 770.) Andere Methoden der Phosphordarstellung nach Donovan 771. nach Cari-Montrand 771. nach Fleck 772. nach Gentele 772. nach Gerland 772. nach Minary und Soudry 772. Eigenschaften des Phosphors 772. Rother oder amorpher Phosphor 773. Phosphorproduktion 774.

Zündmittel 774. Allgemeines und Geschichtliches 774. (Wasserstofffeuerzeug 775. Chemisches Feuerzeug 775. Phosphorfeuerzeug 775.) Fabrikation der phosphorhaltigen Zündhölzer 776. 1) Herstellung der Holzdrähte 776. 2) Bereitung der Zündmasse 776. 3) Tunken und Trocknen der Hölzchen 777. Antiphosphorfeuerzeuge 779. α) mit amorphem Phosphor 779. Schwedische Zündhölzer 779. β) ohne Phosphor 780. Reibzündkerzchen 780.

Knochenkohle 780. Darstellung und Eigenschaften derselben 781. Prüfung 782. Wiederbelebung der Knochenkohle 782. Surrogate 782.

Milch und Milchprodukte 783. Molken 783. Milchzucker 783. Prüfung der Milch 784. Controle der Verkaufsmilch 784. Anwendung derselben 785. — Butter 785. Kunstbutter 786. — Käse 787. Bildung und Zusammensetzung der Käse 788.

Fleisch und dessen Präservirung 789. Allgemeines 789. Bestandtheile des Fleisches 790. Zubereitung desselben 790. Kochen des Fleisches 791. Bouillontafeln 791. Fleischextract 791. Aufbewahren des Fleisches 792. (nach Appert 792. durch Wasserentziehung 793.) Fleischzwieback 793. Fleischextract-Brot von Jacobsen 794. Erbswurst 794. Courousa 794. Einsalzen des Fleisches 794. Veränderung des Fleisches beim Einpökeln 794. Räuchern desselben 795. Cirio's Verfahren der Fleischconservation 795. Conserviren mittels Essig 795. mit schwefliger Säure 795. durch Eis und Frost 795. Gefrornes Fleisch aus Australien 795.

VII. Abschnitt.

Farbstoffe, Färberei und Zeugdruck.

(Seite 796—886.)

Färberei und Zeugdruckerei im Allgemeinen 796. Farbstoffe 796. Lack und Lackfarben 797. Anstrich-, Tusch- und Pastellfarben 797. Zeugfarben 797. Malerfarben 797.

A. *Dem Kohlentheer entstammende Farbstoffe* 797. Kohlentheer 797. Theerproduktion 797. Haupt- und Zwischenprodukte 798. Hauptbestandtheile des Theeres (Benzol und Toluol, Naphtalin, Anthracen und Phenole) 799. Hauptarbeiten in der Herstellung der Theerfarbstoffe (Nitrirungen, Amidirungen, Sulfurirungen, Aussalzen, Azotiren) 799. — Benzol 799. (α. Nitriren des Benzols 799. β. Amidiren des Nitrobenzols 799. Anilin 802. Fabrikation desselben 802. Anilinproduktion 804.) I. Anilinfarben. 1) *Anilinroth* 804. (Rosanilin 804. Constitution desselben 804. Darstellung des Rosanilins nach dem Arsensäureverfahren 805.) 2) *Violette Anilinfarben* 810. (a. Anilinviolett durch Oxydation des Anilins, Perkin's Violett 810. Mauveïn 810. b. durch Phenyliren des Rosanilins 810. c. durch Alkyliren des Rosanilins mit Methyl und Aethyl 810. Hofmann's Violett, Primula, Dahlia 810. d. durch Oxydation des Methylanilins 810. Methylanilinviolett 810. Pariser Violett 811. e. Benzylviolett 811. 3) *Safranin* 811. 4) *Blaue Anilinfarben* 812. (a. Rosanilinblau 812. Lösliches Blau, Alkaliblau 812. Direktes Blau, Lichtblau, Baumwollblau 812. b. Diphenylaminblau 812. c. Coupier's Blau 813. d. Benzylblau 813. e. Methylenblau 814.) 5) *Grüne Anilinfarben* 814. (a. Aldehydgrün 814. b. Jodgrün 815. c. Methylgrün 815. d. Malachitgrün 815. Bittermandelölgrün 816. Helvetiagrün 816. *Vert Acide* 816. Aethylgrün 816.) 6) *Anilingelb* und *Anilinorange* 816. (Chrysanilin 816. Zinalin 817. Giselagelb 817. Aurantia 817. Pikraminsaures Ammoniak 817. Chrysoïdin 817. Tropaeoline 817.) 7) *Anilinschwarz* 818. (Jetolin 818.) 8) *Anilinbraun* 819. (Havannabraun 819. Bismarckbraun 819. Phenylenbraun 819. Georgine, Orseilline, Wienerbraun, Cannelle, Chrysotoluidin 819.) II. Phenolfarben 819. 1) Pikrinsäure 820. Victoriaorange 820. 2) Phénicienne oder Phenylbraun 820. 3) Granatbraun 820. 4) Corallin 820. (Paeonin oder rothes Corallin 821. Aurin oder gelbes Corallin 821. Rosolsäuren 821. Pittakall und Eupittonsäure 821. Coquelicot 821.) 5) Azulin (Phenylblau, Rosolblau) 821. III. Naphtalinfarben 821. 1) Martiusgelb 823. 2) Magdalaroth 824. 3) Naphtazarin 824. 4) und 5) Violette und blaue Naphtalinfarbstoffe 824. 6) Azofarben 825. (Induline 825. Rhodindine 825. Nigrosine 825. Bordeaux 825. Ponceau 825. Orange 825. Scharlach und *Rouge française* 825. IV. Phtaleïnfarben 825. (Phtaleïne 825. Resorcin 827. Eosin 827. Fluorosceïn 827. Methyl-Eosin 828. Primerose 828. *Luteciénne* 828. Nopalin 828. Scharlach 828. Kaiserroth 828. Hortensia 828. Coccin 828. *Jaune d'Orient* 828. *Ponceau d'Orient* 828. Pyrosin 828. *Rose bengale* 828. Phloxin 828. Cyanosin 828. Mandarine 828. Chrysalin 828. Safrosin 828. Resorcinblau 828. V. Anthracenfarben 828. (Anthracen 829. Anthrachinon 829. Alizarin 829. Uebersicht der Anthracenabkömmlinge 829.) Fabrikatorische Darstellung des Alizarins 830. Fernere Alizarinfarben: a) Alizarincarmin 833. b) Alizarinblau 833. c) Alizarinorange 834. d) Alizarinbraun 834. VI. Farbstoffe aus Cinchonin 834. Cyanin 834. Kanarin 836. Farbstoffe aus Harnsäure 837. Murexid (Purpurcarmin 837). Mercaptofarben 837.

B. *Farbstoffe des Pflanzen- und Thierreichs* 837. α) Rothe Farbstoffe 837. (Krapp 837. Krapplack 838. Krappblumen 838. Azale 838. Pincoffin 838. Garancin 838. Garanceux 838. Colorin 838. Kopp's Krapppräparate 838. Rothholz 838. Santelholz 839. Safflor 840. Cochenille 840. Lac-Dye 841. Orseille, Persio 841. Orseillepräparate 841. β) Blaue Farbstoffe 842. (Indig 842. Werthbestimmung des Indigs 843. Indig-Produktion 844. Künstlicher Indigo 844. Indigblau 844. Indigcarmin 844. Campecheholz 846. Lakmus 846.) γ) Gelbe Farbstoffe 846. (Gelbholz 846. Fisetholz 846. Orlean 847. Gelbbeeren 847. Curcuma 847. Wau, Quercitron 847.) Braune, grüne und schwarze Farben 847. (Havannabraun, Bisterbraun 847.) Tinte 847. Farbstoff-Untersuchungen 848.

Bleicherei 853. Theorie derselben 853. Bleichen der Baumwolle 855. Bäuchen 855. Bleichen der leinenen Stoffe 856. der Seide 856. der Wolle 857.

Färberei 857. Allgemeines 857. Beizen 858. Apparate zum Färben und Bleichen 859. Sulzer's Garntrockenmaschine 861. I. Wollfärberei 862. α) *Färben in der Küpe* 862. Blaufärben 862. Indigblau 862. Indigküpen 862. Waidküpe 862. Potaschenküpe 863. Vitriolküpe 863. Harnküpe 863. Unter- oder hydroschweflige Küpe 863. Opermentküpe 863. Zinnküpe 863. Zuckerküpe 863. β) *Blaufärben der Wolle durch Indigsulfosäure* 864. Sächsischblau 864. Wiederbelebung des Indigs 864. Berlinerblau 864. Holzblau 864. Blaufärben mit Theerfarben 864. Gelbfärben 865. Rothfärben 865. Grünfärben 866. Schwarz auf Wolle 866.) II. Seidenfärberei 868. (Schwarz 868. Blau 869. Roth 870. Gelb 870. Grün 870.) III. Baum-

wollfärberei 870. (Blau 870. Gelb 870. Grün 870. Braun 870. Schwarz 870. Ordinärroth 870. Türkischroth 871.) IV. Färben der leinenen Zeuge 873.

Stoffdruck 873. Allgemeines 873. Aufdrucken 874. Herstellung von Kattun 875. Verdickungsmittel 875. 1) Kessel- oder Krappfarbendruck 876. 2) Klotzdruck 878. 3) Druck mit Reservagen 878. (α. Fette Reservagen 879. β. Weisse Reservagen 879. γ. Farbige Reservagen 879. δ. Lapisdruck 879.) 4) Druck mit Aetzbeizen 879. 5) Fayencedruck 880. 6) Enlevagendruck 881. 7) Dampffarben 881. 8) Tafel- oder Applikationsfarben 883. 9) Druck mit Theerfarben 884. Appretur der bedruckten Zeuge 886. 10) Bedrucken von Leinwand 886. 11) Wollzeugdruck 886. 12) Seidendruck 886. Mandarins 886.

VIII. Abschnitt.

Leuchtstoffe und Beleuchtungsapparate.

(Seite 887—990.)

Beleuchtung 887. Allgemeines 887. Flamme 887. Arten der Beleuchtung 894.

I. Beleuchtung mittels Kerzen 894. Stearinkerzen 894. A. Darstellung der Fettsäuren 1. durch Verseifung mit Kalk 895. II. mit vermindertem Kalkzusatze 899. III. mit Schwefelsäure und Dampfdestillation 900. IV. mit Wasser und Hochdruck 902. V. mit überhitzten Wasserdämpfen 904. Bock's Methode der Verseifung 905. Radisson's Verfahren 905. Glycerin 906. (Darstellung 906. Eigenschaften 907. Anwendung 907. Produktion 908.) B. Darstellung der Kerzen 908. Docht 908. Giessen der Kerzen 908. Giessapparate 909. Continuirlicher Giessbetrieb 910. nach Kendall 910. nach Cahouet 910. Poliren und Bleichen der Kerzen 911. Talgkerzen 912. (α. Gezogene Kerzen 912. β. Gegossene Kerzen 912.) Paraffinkerzen 913. Kerzen aus Sebacinsäure 914. Wachskerzen 914. (aus Bienenwachs 914. chines. Wachs 915. Andaquieswachs 915. japan. Wachs 915. Carnaubawachs 915. Palmenwachs 915. Myrthenwachs 915. Ceresin oder Mineralwachs 915.) Darstellung der Wachskerzen 916. der Kirchen- oder Altarkerzen 916. der Wachsstöcke 916. Wallrathkerzen 917.

II. Beleuchtung mittels Lampen 917. Fette und flüchtige Oele 917. Reinigen des Oeles 918. Lampen 918. Allgemeines 918. Eintheilung der Lampen 919. 1) Sauglampen 920. Römische Lampe 921. Kranzlampe 921. Sturzlampe 921. 2) Drucklampen 922. (α. Aërostatische Lampen 922. β. Hydrostatische Lampen 922. γ. Statische Lampen 922. δ. Mechanische Lampen: 1) Uhr- oder Carcellampe 923. 2) Feder- oder Moderateurlampe 923.) 3) Solaröl- und Erdöllampen 924. Lampe von Schuster und Bär 925. Reichslampe 926. Ligroïn- oder Schwammlampe 927.

III. Gasbeleuchtung 927. Allgemeines und Geschichtliches 927. Rohmaterialien 929. Steinkohlengas 929. Produkte der Kohlendestillation 929. Bereitung des Kohlengases 931. Retorten 931. Verschluss der Retorten 931. Retortenofen 932. Laden der Retorten 935. Vorlage 936. Verdichtung der flüchtigen Destillationsprodukte 936. Condensatoren 936. Scrubber 937. Exhaustor 938. Körting's Dampfstrahlexhaustoren 938. Regulirvorrichtungen des Exhaustors 938. Reinigung des Gases 939. (mit Kalk 939. mit Säuren und Metallsalzen 939. Laming's Mischung 939. Entfernen des Schwefelkohlenstoffs 940. Gasbehälter 940. Vertheilung des Leuchtgases 941. Röhrenleitung 942. Prüfung des Gases 942. Gas am Verkaufsorte 948. Gasuhren 948. Beleuchtungsapparate 950. (Wandlampen 950. Hängelampen 950. Stehlampen 950.) Brenner 950. Regenerativbrenner 951. Nebenprodukte der Gasbereitung 954. (Koks 954. Gaswasser 954. Theer 954. Theerprodukte 954. Gaskalk 954. Schwefel aus der Laming'schen Masse 954.) II. Holzgas 954. Betrieb 956. Holzgasbrenner 956. III. Torfgas 956. IV. Wassergas 957. (Platingas 957. Carburirtes Gas 958. Luftgas 959.) V. Oelgas 959. (Suintergas 960.) VI. Mineralölgas 960. Erdölgas 960. Hirzel's Gasapparat 961. Harzgas 962.

Andere Beleuchtungsarten: Siderallicht (Kalklicht, Drummond's Licht) 962. Tessié du Motay's Beleuchtung mit Hydro-Oxygen-Gas und Magnesia 962. mit Zirkonerde (Zirkonlicht) 962. Carboxygenlicht 962. Magnesiumlicht 963. Beleuchtung geschlossener Räume 963. Leuchtkraft der Leuchtmaterialien 965. Elektrisches Licht 966.

Paraffin- oder Solarölindustrie 969. I. Abscheidung des Paraffins a) aus Petroleum (Belmontin 970. Vaseline oder Colloïdparaffin 970. Deutsche Virginia-Vaseline 971. Ozokerine und Virginia 971.) b) aus Ozokerit 971. (Erdwachs 971. Ceresin 971.) c) aus Bitumen 971. II. Darstellung des Paraffins durch trockne Destillation von Braunkohle etc. 972. 1) Bereitung des Theers 972. Eigenschaften des Theers 973. 2) Verarbeitung des Theers 976. Destillation des Theers 976. Behandlung der Destillationsprodukte 977. Rectifikation der Oele 977. Reinigen des Rohparaffins 978. Hübner's neues Verfahren der Paraffingewinnung 979. — Ausbeute an Paraffin 979. Eigenschaften desselben 980. — Fabrikation des Solaröles 981. (Photogen 981. Solaröl 981. Maschinenschmieröl 981.) — Fabrikation des Mineralöls 982.

Erdöl 982. Vorkommen 984. Theorie über die Bildung des Erdöls 985. Gewinnung des Erdöls 987. Eigenschaften und Zusammensetzung 988. Verwendung 989. Untersuchung 989. Gasoline, Naphta, Ligroïne 990. Putzöl, Lampenöl, Vulkanöl 990.

IX. Abschnitt.

Technologie der Brennstoffe.

(Seite 991—1053.)

A. Brennstoffe 991. Allgemeines 991. Brenn- und Flammbarkeit 991. Brennwerthbestimmung 992. Verdampfungsversuche 995. Reductionsprobe von Berthier 995. Pyrometischer Wärmewerth 995. Mechan. Aequivalent der Wärme 996.

Heizstoffe im Besonderen 996. Holz 996. Bestandtheile des Holzes 997. Heizwerth des Holzes 997. Holzkohlen 997. (Meilerverkohlung 998. Haufenverkohlung 999. Verkohlung in Meileröfen 1000. Ofenverkohlung 1001. in Retortenöfen 1001. Schwedischer Verkohlungsofen von Schwarz 1001. Verkohlung mit gleichzeitiger Theerproduktion 1002. Schwedischer Thermokessel 1002.) Eigenschaften der Holzkohle 1003. Roth- oder Röstkohle 1004. Roth- oder Röstholz 1004.

Torf 1005. Bildung und Zusammensetzung desselben 1005. Entwässern des Torfes 1006. Presstorf 1007. Heizwerth des Torfes 1007. Neue Verwendungen des Torfes 1007. — Torfkohle 1007.

Braunkohlen 1008. Bildung derselben 1008. Alaunerde 1009. Arten der Braunkohle 1009. Zusammensetzung derselben 1009. Anwendung der Braunkohle 1009.

Steinkohlen 1009. Allgemeines und Bildung der Steinkohlenlager 1010. Accessorische Bestandtheile der Steinkohlen 1011. Eintheilung und Charakteristik der Steinkohlenarten 1012. (Anthracit 1012. Backkohle 1012. Gaskohle 1013. Sandkohle 1013. Sinterkohle 1013.) Spec. Gewicht der Steinkohlen 1015. Steinkohlenasche 1015. Heizwerth 1015. Bogheadkohle 1015. Blattelkohle 1015. Wemyskohle 1015. Liasschiefer 1016. Steinkohlenproduktion 1016.

Koks 1016. Allgemeines 1016. Nasse Aufbereitung der Steinkohle 1016. Meilerverkokung 1017. Ofenverkokung 1017. (Geschlossene Koksöfen 1018. Verkokung von Staubkohlen 1018. Steinkohlenbacköfen 1019. Appolt's Koksofen 1020. Doppelkoksofen von Frommont und von Gendebien 1021. von Dubochet 1021 von Dubochet-Powel 1021. Koksöfen mit Gewinnung von Theer und Ammoniak 1021. Koksöfen mit Siemens'schen Regeneratoren 1022. Eigenschaften und Brennwerth der Koks 1029. Zusammensetzung der Koks 1029.

Herstellung der Kohlensteine 1029. Briquettes 1029. Allgemeines 1029. Geformte Holzkohle 1029. Presskohle oder Pyrolith 1029. Kohlenbriquettes (Kohlenziegel, Brennsteine) 1029. nach Hilt 1030.

Gasförmige Heizmaterialien 1030. Generatorgas 1030. Heizgase 1032. Wassergas 1033. Natürliche Gase 1033.

B. Heizanlagen 1033. Allgemeines 1033. Rauchgase 1034. Beurtheilungen von Feuerungsanlagen 1034. *Heizung von Wohnungen* 1040. Direkte Heizung 1040. Kaminheizung 1040. Ofenheizung 1040. Eisenofen 1041. Massenöfen 1041. Füllöfen von Wolpert und Meidinger 1042. Henschel's Ofen 1043. Luftheizung 1044. Bewährte Luftheizung 1044. Kanalheizung 1046. Heisswasserheizung 1046. Dampfheizung 1047. Combination von Dampf- und Wasserheizung 1047. Gasheizung 1047. Heizung ohne die gewöhnlichen Brennmaterialien 1048.

Die *Kesselfeuerung* 1049. Allgemeines 1049. Rauchverzehrende Feuerung 1049. Mechanische Entfernung des Rauches durch Waschen 1050. durch verbesserte Roste 1050. (Treppenrost 1050. Etagenrost 1050. Mobile Roste 1051. Kettenrost 1051.) durch verbesserte Brennstoffzufuhr 1051. (Stanley's Vorrichtung 1051. Pultfeuerung 1051. Schüttelpultrost Vogl's 1052.) durch ungleiche Rostbeschickung 1052. durch Nebenströme von Luft 1053. Werth der rauchverhütenden Feuerungen 1053.

Einleitung.

Die wirthschaftliche Thätigkeit des Menschen ist entweder stoffproducirend, stoffveredelnd oder stoffvertheilend (umsetzend).

Man unterscheidet daher zwischen

1) Produktion oder Gütererzeugung (d. i. die Ausbeutung von Grund und Boden durch Jagd, Fischerei, Bergbau, Verwerthung der Salzlager, des Meerwassers und gewisser Seepflanzen, oder durch Ackerbau, Viehzucht und Molkerei, Gartenbau, Forstwirthschaft);

2) Fabrikation und

3) Handel (d. i. Vertheilung der Gütervorräthe von Land zu Land, von Ort zu Ort — Grosshandel — oder an die einzelnen Bewohner des nämlichen Ortes — Kleinhandel —).

Die veredelnde Arbeit, welche es mit der Zubereitung und Verarbeitung der Rohstoffe zu thun hat, bildet nun das Gewerbe im engern Sinne.

Die Lehre von den stoffveredelnden Gewerben ist die Technologie (τέχνη, λόγος). Man rechnet zur Technologie nur jene Gewerbe, welche Gegenstand dauernder Beschäftigung oder wirklichen Erwerbs sind oder werden können, mit alleiniger Ausnahme derjenigen, welche entweder, wie die künstlerische und kunstgewerbliche Thätigkeit, vorzugsweise zur Befriedigung des ästhetischen Gefühles zu dienen bestimmt sind, oder zahlreicher solcher Gewerbe (Handwerke), welche die von dem technologischen Gewerbe zubereiteten Stoffe zu fertigen Artikeln für den unmittelbaren Gebrauch verarbeiten. In diesem Sinne wird die Technologie zur Gewerbelehre, Gewerbekunde.

Die Technologie ist ein Theil des grossen Gebietes der Wirthschaftswissenschaften; sie fusst auf der Anwendung der Erfahrungssätze der Naturwissenschaft, der Mechanik, der Maschinenlehre und der Kinematik (die Lehre von den Bewegungsmechanismen), mit steter Berücksichtigung des kaufmännischen Erwerbslebens und der gewerbstatistischen Verhältnisse zum Zwecke der Verarbeitung der Rohstoffe zu solchen Gegenständen des Gebrauches, welche den Charakter einer Waare an sich tragen. Sie ist demnach in erster Linie praktische Naturwissenschaft und hat die Aufgabe, die technisch-industrielle Thätigkeit auf ihre naturwissenschaftliche Grundlage zurückzuführen, und zu lehren, auf welche Weise die gewerbliche Arbeit zum Vortheil des wirthschaftlichen Lebens und der sittlichen Menschheit auszubeuten sei.

Durch die Verarbeitung der Rohstoffe, welche entweder Naturprodukte, wie sie die Urproduktion (Bergbau und Salinenwesen, Forstwirthschaft, Ackerbau, Viehzucht, Jägerei und Fischerei) liefert, oder schon Fabrikate (aus den Hüttenwerken, chemischen Fabriken, Sägereien, Spinnereien, Webereien, Gerbereien u. s. w.) sein können, wird entweder nur deren Form oder deren innere Körperlichkeit (Substanz, Materie) verändert. Je nachdem nun das Eine oder das Andere geschieht, unterscheidet man die

sämmtlichen Gewerbe, deren Wesen die Technologie lehrt, in mechanische und chemische. Man theilt deshalb auch die Technologie ein in mechanische und chemische Technologie.

Die mechanische Technologie umfasst diejenigen Gewerbe, durch welche der Rohstoff nur seiner Form nach verändert wird, seiner Natur und Substanz nach aber derselbe bleibt; sie betrachtet z. B. die Verarbeitung des Holzes durch den Tischler, Zimmermann, Drechsler, Holzstofffabrikanten, die Umwandlung des Eisens in Gusswaaren, in Schienen, in Blech und Draht, die des Silbers und Goldes in Schmuckgegenstände, in Geschirre und Münzen, die der Kupferlegirungen und des Stahles zu Geschützen und zu Glocken, die der Gespinnstfasern zu Gespinnsten, der Lumpen zu Kunstwolle und zu Papier, des Hornes, des Schildkrotes, des Celluloïds und des Hartgummis zu Kämmen, der Haare zu Pinseln und Bürsten u. s. w.

Die chemische Technologie dagegen hat es mit jenen Gewerben zu thun, durch welche der Rohstoff seiner Natur (und selbstverständlich auch seiner Form) nach verändert wird, wie es der Fall ist bei der Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen auf den Hütten oder auf hydrometallurgischem Wege, der Umwandelung des Bleies in Bleiweiss und Chromgelb, des Thones in Ultramarin und Alaun, des Schwerspathes in Chlorbaryum und Barytweiss, des Kryoliths in Aluminiumsulfalt, Alaun und Soda, des Steinsalzes in Sulfat und Soda, der Carnallite und Kainite in Chlorkalium, Kaliumsulfat, Brom und Potasche, des Kupfers in blaue und grüne Farben, in Grünspan und Vitriol; des Torfes und der Boghead- und Braunkohle in Paraffin, Solaröl und Photogen; der Seealgen in Kelp, Chlorkalium und Jod; des Oeles und Fettes in Seife und Stearinkerzen; des Glycerins in Nitroglycerin und Dynamit; des Stärkemehls in Stärkezucker (Dextrose), Dextrin und Aethylalkohol; des Aethylalkohol in Essig; der Verarbeitung der Gerste und des Hopfens zu Bier; der Ueberführung des Roheisens in geschmeidiges Eisen und in Stahl (durch Frischen, Puddeln, Bessemern, Martiniren u. s. w.); der Verarbeitung der Steinkohle auf Koks, Schwefel, Ammoniaksalze, Berlinerblau, Leuchtgas und Theer; dieses Kohlentheers auf Benzol, Toluol, Naphta, Phenol, Kresol, Anilinöl, Methylanilin, Anthracen, Asphaltpech, Russ und Naphtalin; der Fabrikation von sogenannten chemischen Farben (Rosanilin, Anilinblau, Safranin, Manchestergelb, Bismarckbraun, Methylanilinviolet, Diphenylaminblau, Rosolsäure, Magdalaroth, Alizarin, Aurin, Eosin, Phosphin, Malachitgrün, Tropaeolin, Aurantia, Chrysoïdin, Pikrinsäure, Isopurpursäure) u. s. w.

Die Galvanoplastik, die seit ihrem Entstehen (1840) besonders in drei Richtungen sich ausgebildet hat, nämlich für das Verfahren der Metallüberzüge, für die bildende Kunst (an Stelle des bisherigen Metallgusses) und für die vervielfältigende Kunst (Anfertigung von Stichplatten, Cliché's u. s. w.), wird meist der chemischen Technologie beigesellt; dasselbe gilt auch von der Photographie, welche jedoch besser Gegenstand einer gesonderten Betrachtung ist.

Fast durchweg ist die Bearbeitung des Rohstoffes mechanisch und chemisch zugleich wie z. B. in der Glasfabrikation, in welcher man Sand mit Potasche, Glaubersalz oder Soda und Kalkstein zu der Glasmasse zusammenschmilzt und die so erhaltene Masse zu Hohlglas und zu Tafelglas verarbeitet; ähnlich ist es beim Cement; ferner in der Rübenzuckerfabrikation, bei welcher zwar der Rohstoff, der Zucker, seiner Natur nach völlig unverändert bleibt, auch die Gewinnung des Saftes u. dgl. ist eine rein physikalische und mechanische Operation, die Läuterungsmethoden sind aber fast ohne Ausnahme chemische Processe. Aehnliches gilt von der Stärkemehlfabrikation und der Gerberei, Papierfabrikation, zum grossen Theile auch von der Bleicherei, der Färberei und dem Zeugdruck. Die Keramik (d. i. die Technologie der Thonwaaren) wird, obgleich bei ihr die mechanische Arbeit und das kunstgewerbliche Element vorwiegen, doch den chemischen Gewerben beigezählt. Die Lehre von den Brennstoffen und deren zweckmässiger Ausnützung in den Feuerungsanlagen (d. i. die Pyrotechnik) bildet einen wichtigen und wesentlichen Theil der chemischen Technologie.

Eine strenge Trennung beider Theile der Technologie ist nicht möglich und auch nicht nöthig, daher bezeichnen wir **chemische Technologie als die Lehre von denjenigen Gewerben, durch deren Betrieb vorzugsweise die Natur des Rohstoffes verändert wird.**

In der mechanischen Gewerbslehre spielt die Maschine und das Werkzeug eine weit hervorragendere Rolle, als in der chemischen Technologie. Hier erstrecken sich die Fortschritte und die möglichen Verbesserungen hauptsächlich:

α) auf Ersparniss und Ausnutzung des Rohstoffes und wo nur immer thunlich, auf Regeneration desselben, sei es als Rohmaterial für andere Gewerbe, sei es in Form der Zurückführung in den Kreislauf der Landwirthschaft, und auf Ermittelung von Rohstoffersatzmitteln (Einführung der Cellulose und des mechanischen Holzstoffs in die Papierfabrikation);

β) auf Ersparniss an Brennstoff (z. B. durch Verwerthung der Generatorgase, der Gichtgase der Hohöfen und der Puddelofengase zur Winderhitzung, Kesselfeuerung u. dgl.; durch Einführung des sogen. Regenerativsystems und überhaupt der Gasfeuerung (in der Eisen- und Zinkmetallurgie, zum Glasschmelzen, zum Porzellanbrennen, in der Sodaschmelzerei, zum Brennen des Kalkes und Cementes), durch Anwendung der Gerstenhöfer'schen, Malétra'schen und Hasenclever'schen Röstöfen; durch Benutzung hydrometallurgischer Verfahren anstatt der Schmelzprocesse bei der Gewinnung der Metalle; durch direkte Gewinnung der Soda aus Kochsalz nach dem Verfahren von Schlösing, Honigmann und Solvay; durch Fabrikation von Fuchsin ohne Arsensäure nach der Methode von Coupier, Brüning und Martius u. s. w.) und

γ) auf Ersparniss an Zeit durch Abkürzung und Verbesserung der einzelnen Operationen, namentlich in den Vorbereitungsarbeiten (zum Zerkleinern der Rohstoffe, Zwischen- und Hauptprodukte, zum Sortiren und Mengen, zum Pressen u. dgl.), und der Processe auf nassem Wege (zum Waschen der Stoffe, zum Auslaugen, Abdampfen, Krystallisiren, Destilliren, Kühlen) so wie Einführung von Hülfsvorrichtungen (z. B. Gebläse zum Kühlen, Eismaschinen, Dampfstrahlgebläse, Filterpressen für chemische, Farben-, Porzellan-, Stärke-, Stärkezucker-, Rübenzucker-, Stearin- und Paraffinfabriken).

In Bezug auf Zeitersparniss geht ferner die Zeitströmung dahin, den Betrieb in einen ununterbrochenen (Tag- und Nachtbetrieb) umzuwandeln (z. B. die Siemens'schen Vorrichtungen in der Glasschmelzerei, der Ringofen zum Kalk- und Ziegelbrennen, die Destillation des Petroleums und der Mineralöle, der rotirende Puddelofen von Danks und von Pernot, der Drehherd der Sodafabriken u. s. w.).

δ) Mit γ) steht im innigsten Zusammenhange das Drängen unserer Zeit nach Abkürzung der Handarbeit[1]). Die volle und ununterbrochene Arbeit bei Tag und Nacht ist die Grund-

1) Die Anzahl der gesammten von der chemischen Industrie (als Hauptberuf) lebenden Bevölkerung, sowie ihr Verhältniss zu der gewerblichen Bevölkerung überhaupt, stellt sich (1882) in den einzelnen Staaten wie folgt:

	Chemische, pharmaceutische und photographische Präparate	Apotheken	Farbmaterialien und Kohlentheerderivate	Explosivstoffe	Künstliche Dünger	Abdeckereien	Licht und Seifen	Mineralöle und Firnisse	Gesammtsumme	Industrielle Bevölkerung überhaupt	Die chemische Industrie in der gewerbl. Bevölkerung auf 1000
Preussen	33647	18568	8909	13564	8638	3112	12813	10648	109899	9393750	11,7
Bayern	3005	4062	13182	3484	1612	1607	3485	1237	31674	1492391	21,2
Sachsen	3091	2293	2373	1174	1669	223	1733	2027	14583	1695895	8,6
Württemberg . .	1369	1795	850	368	318	177	1801	1443	8121	674080	12
Baden	3217	1306	514	323	406	118	832	385	7101	491957	14,4
Hessen	4100	743	1450	583	154	166	1133	932	9261	339809	27,9
Mecklenburg . . .	123	629	33	29	77	197	181	211	1480	162331	9,1
Oldenburg . . .	240	276	—	12	152	19	94	8	801	94609	8,4
Sachsen-Weimar .	220	268	447	5	76	29	139	57	1241	114835	10,8
Braunschweig . .	1229	326	205	144	318	66	191	285	2764	146619	18,8
Sächs. Herzogthümer	268	450	1171	536	54	82	276	243	3080	254815	12,1
Anhalt	2746	245	138	192	116	47	432	140	4056	104956	38,6
Schwarzburg . . .	643	195	219	190	1	20	45	58	1371	67347	20,3
Waldeck	1	67	—	—	—	—	—	5	73	16255	4,5
Reuss ä. u. j. L. .	712	98	36	—	10	17	136	45	1054	88713	11,9
Beide Lippe . . .	10	121	—	33	14	16	8	9	211	61718	3,4
Lübeck	26	102	—	9	44	2	84	27	294	23305	12,6
Bremen	51	170	22	4	207	8	66	444	972	75935	12,8
Hamburg	1142	511	269	409	1191	10	425	288	4245	195491	21,7
Elsass-Lothringen .	2518	1292	445	348	448	167	718	1101	7037	563272	12,5
Deutsches Reich .	58358	33517	30263	21407	15505	6083	24592	19593	209318	16058080	13

bedingung einer hohen Rentabilität in allen denjenigen Industriezweigen, deren Natur überhaupt einen ununterbrochenen Betrieb zulässt.

In der ideellen chemischen Fabrik — dem Thünen'schen isolirten Staate der Landwirthschafts- und Volkswirthschaftslehre [1]) vergleichbar — gibt es, streng genommen, keine Abfälle, sondern nur Produkte (Haupt- und Nebenprodukte). Je besser in der realen Fabrik die Produkte, Nebenprodukte und Abfälle verwerthet werden, desto mehr nähert sich — durch günstige Zoll- und Transportverhältnisse, internationale Verträge und das Patentwesen betreffende Einrichtungen gesicherten und vortheilhaften Bezug der Rohstoffe und Brennmaterialien, und lohnenden Absatz der Produkte vorausgesetzt — der Betrieb seinem Ideal, desto höher stellt sich die Rente.

1) Vgl. J. H. v. Thünen, Der isolirte Staat in Beziehung auf Landwirthschaft und Nationalökonomie. 3. Aufl. Herausgegeben von H. Schumacher. Berlin 1875.

I. Abschnitt.

Chemische Metallurgie.

Allgemeines.

Begriff des Wortes Metallurgie.

Die **Metallurgie** im engeren Sinne des Wortes umfasst die Lehre von den theils mechanischen, theils chemischen Processen und Operationen, durch welche die Metalle und gewisse Verbindungen derselben im Grossen (in Hüttenwerken) dargestellt werden. Wir haben es hier ausschliesslich mit den **chemischen** Hüttenprocessen zu thun, indem wir die Veränderungen verfolgen, welche das Erz unter der Hand des Hüttenmannes erfährt, bis dahin, wo das Metall oder ein anderes Hüttenprodukt daraus hervorgeht. Die Metalle, mit deren Ausbringung sich die Metallurgie beschäftigt, sind nicht sehr zahlreich; die wichtigsten derselben sind: Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei, Chrom, Zinn, Wismuth, Zink, Antimon, Arsen, Quecksilber, Platin, Silber, Gold. Aluminium, Thallium, Magnesium, Natrium und Kalium werden zur Zeit noch nicht auf der **Hütte**, sondern in **chemischen Fabriken** dargestellt. Die Metallurgie führt als Theil der Technologie die Hüttenprocesse, nach denen die Ausbringung der Metalle erfolgt, auf physikalische und chemische Grundsätze zurück. Die metallurgische **Hüttenkunde** macht es sich dagegen zur Aufgabe, die auf genannten Grundsätzen ruhenden Operationen näher zu beschreiben.

Erze.

Nur wenige Metalle finden sich gediegen, die meisten kommen in chemischen Verbindungen im Mineralreiche, in den **Erzen** vor, und zwar als

1) **Elemente**; z. B. Gold, Platin, Wismuth, Kupfer.
2) **Chloride** und Fluoride: Verbindungen der einwerthigen Elemente Chlor und Fluor mit Metallen; (beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickeln sie HCl oder HF) z. B. Chlornatrium, Carnallit, Kryolith.
3) **Oxyde**: Sauerstoffverbindungen der Metalle mit oder ohne Wasserstoff. Z. B. Rothkupfererz, Eisenglanz, Brauneisenstein.
4) **Sulfide** und entsprechende Verbindungen: Schwefel- und Arsenverbindungen der Metalle. (Sie entwickeln auf Kohle SO_2 oder Arsengeruch, geben mit Soda meist Hepar.) Z. B. Schwefelkies, Bleiglanz, Zinkblende, Rothgiltigerz.
5) **Sulfate**: Verbindungen der allgemeinen Formel $\overset{II}{R}SO_4$ mit Soda geschmolzen geben sie auf Kohle Hepar, im Röhrchen mit Soda erhitzt gibt die wässerige Lösung mit $BaCl_2$ in Salzsäure unlösliches $BaSO_4$; z. B. Gyps, Schwerspath.
6) **Borate**. (Mit H_2SO_4 am Platindraht färben sie den Rand der Flamme schön grün.) Z. B. Boracit.
7) **Nitrate**: Verbindungen der allgemeinen Formel $\overset{I}{R}NO_3$ (sie sind löslich in Wasser, verpuffen auf Kohle); z. B. Natronsalpeter.

8) *Phosphate* und entsprechende Verbindungen der allgemeinen Formel $\overset{I}{R}_3QO_4$; z. B. Phosphorit.
9) *Carbonate*: Verbindungen der allgemeinen Formel $\overset{II}{R}CO_3$. Sie entwickeln beim Erwärmen mit H_2SO_4 farbloses CO_2; z. B. Spatheisenstein, Manganspath, Malachit.
10) *Silicate*. Sie geben mit Phosphorsalz ein Kieselskelett; z. B. Kieselzinkerz.

Aufbereitung. Die *Erze* (welche auf Gängen, in Lagern, in Nestern oder eingesprengt vorkommen) sind theils mit Erzen anderer Metalle vermengt, theils durch die Gebirgsart verunreinigt, in welcher die Lagerstätte des Erzes sich befindet. Daher bedürfen die Erze meist einer Zertheilung und Scheidung von den fremden Erzen und den beigemengten erdigen Massen (Gangart, taubes Gestein). Die dies bezweckende Arbeit, mit anderen Worten die *mechanische* Trennung des bergmännisch gewonnenen Gemenges von Erzen und Nichterzen („Haufwerk") heisst die *Aufbereitung*[1]. Sie bildet, als die letzte der bergmännischen Arbeiten, deren Schluss. Häufig beginnt schon an der Grube die Scheidung, indem man alles taube Gestein bei Seite wirft. Man sortirt die Erze gewöhnlich in drei Haufen; der erste Haufen (*Stuferze*) ist so reichhaltig, dass er direkt in der Hütte verschmolzen werden kann; der zweite Haufen enthält ärmeres Erz (*Mittelerz*), welches, ehe es zugutegemacht werden kann, aufbereitet werden muss; der dritte Haufen besteht zum grössten Theile aus unnutzbaren Mineralien, aus *Gangart*, so dass die geringe Menge des darin enthaltenen Erzes die Ausbringungskosten nicht deckt.

Vorbereitung. Durch die bergmännische Aufbereitung erlangen die Erze jene Reichhaltigkeit, welche zu der Verarbeitung derselben in der Hütte erforderlich ist. Ehe man den Schmelzprocess einleitet, ist in vielen Fällen eine *Vorbereitung der Erze* nothwendig, die entweder im *Verwittern* und *Abliegen* der Erze an der Luft besteht, oder in einer Erhitzung *ohne* Luftzutritt, dem *Brennen*, oder mit Luftzutritt, dem *Rösten*. Durch das Verwittern und Abliegen an der Luft bezweckt man eine mechanische Absonderung des Lettens und Schieferthones von den Erznieren, wie es hauptsächlich bei den Eisenerzen und bei dem Galmei vorkommt, auch zuweilen eine Oxydation der Eisenerze und des beigemengten Schwefelkieses zu Eisenvitriol, der dann durch den Regen fortgewaschen wird. Das Brennen, Calciniren oder Mürbebrennen soll gewisse Erze, wie Eisensteine, Galmei, Kupferschiefer u. dgl. auflockern dadurch, dass flüchtige Stoffe, wie Wasser, Kohlensäure, bituminöse Substanzen, ausgetrieben werden, oder allein durch die ausdehnende Kraft der Wärme. Durch das Rösten bewirkt man eine ähnliche, aber durchgreifendere Wirkung; man erhitzt dabei die Erze bis zu einer Temperatur, bei welcher noch keine Schmelzung stattfindet, wohl aber chemische Einwirkung der Luft und Wärme, zuweilen auch fester Zuschläge wie Kochsalz auf das zu röstende Erz stattfinden kann.

Man will durch das Rösten immer eine Oxydation, theils mit, theils ohne Verflüchtigung bezwecken. Letzterer Fall findet z. B. statt beim Rösten des Magneteisensteines (Fe_3O_4), welcher allmählich in Oxyd übergeht. Bei einer Oxydation mit Verflüchtigung kann dreierlei stattfinden, nämlich:

1) eine *Verflüchtigung gewisser Bestandtheile, durch Oxydation*; dieser Röstmethode werden gewöhnlich Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen unterworfen, wobei Schwefligsäure, Arsenigsäure und Antimonoxyd sich verflüchtigen, während entweder Metall hervortritt wie beim Rösten von Zinnober, oder sich die Metalle in Oxyde oder schwefelsaure Salze umwandeln. Die verflüchtigten Stoffe lassen sich zum Theil auffangen und nutzbar machen, so die Schwefligsäure zur Darstellung von Schwefelsäure, die Arsenigsäure u. s. w.;

2) eine *Verflüchtigung gewisser Bestandtheile durch Reduction* kommt seltener und hauptsächlich bei schwefelsauren und arsensauren Metallsalzen durch Erhitzen derselben mit Kohle vor, wobei der Schwefel als Schwefligsäure, das Arsen als solches entweicht;

1) Elektromagnetische Aufbereitung, vgl. J. 1884. 219.

3) eine Verflüchtigung durch Ueberführung in Chlormetalle, wenn bei der Röstung des Erzes mit Kochsalz (oder Chlormagnesium) bei Zutritt der Luft sich zum Theil flüchtige Chlorverbindungen erzeugen, wie es bei der Silbergewinnung durch die europäische Amalgamation und nach der Methode von Augustin (der sogenannten Kochsalzlaugerei) der Fall ist.

Zugutemachen. Auf die Vorbereitung folgt das Zugutemachen der Erze, wobei in der Regel der Schmelzprocess Anwendung findet, durch welchen man die Ausbringung des Metalles oder einer Verbindung desselben beabsichtigt. Diejenigen chemischen Operationen im Grossen, welche mit der Ausbringung eines Metalles oder einer Verbindung desselben endigen, nennt man Hüttenprocesse.

Nur selten macht man einzelne Erzsorten für sich allein zugute, in den meisten Fällen mischt man ärmere und reichere Erze derselben Art, um die Erzmasse auf einen gewissen mittleren Gehalt zu bringen. Diese Mengungsarbeit nennt man das Gattiren (Maschen, Mischen, Möllern). Man bezweckt dabei auch die verschiedenen Gangarten, welche die Erze begleiten, in der Weise zu mengen, dass sie beim darauf folgenden Schmelzen zur Bildung einer Schlacke von erforderlicher Beschaffenheit beitragen. Wo durch das Gattiren der Erze eine solche Beschaffenheit nicht herzustellen ist, setzt man gewisse Stoffe hinzu, welche man je nach ihrer Wirkung Zuschläge oder Flüsse nennt. Zuschläge veranlassen die Abscheidung eines nutzbaren Bestandtheils aus einem Erze oder aus einem Hüttenprodukte und dienen zu dessen Ansammlung. Die Zuschläge sind Röstzuschläge wie Kohle, gebrannter Kalk, Kochsalz, Schmelzzuschläge wie Quarz und gewisse Silicate (Hornblende, Feldpath, Augit, Grünstein, Chlorit, Schlacken), Kalkmineralien wie Kalkstein, Flussspath, Gyps, Schwerspath, Thonmineralien wie Thonschiefer, Lehm u. s. w., salzige Zuschläge wie Potasche, Soda, Borax, Glaubersalz, Natronsalpeter, metallische Zuschläge wie Eisen (bei der Zerlegung von Zinnober und Bleiglanz), Zink (zur Gewinnung des Silbers aus Werkblei), Arsen (zur Anreicherung des Nickel- und Kobaltgehaltes in Speisen), Eisenhammerschlag, Rotheisenstein und Braunstein (beim Frischen des Roheisens); metallreiche Zuschläge, zu welchen vorzüglich die eisenoxydulreichen Frischschlacken gehören, welche entweder durch ihren Sauerstoffgehalt (beim Eisenfrischen) oder durch ihren Eisengehalt als Niederschlagsmittel (zum Niederschlagen des Bleies aus dem Bleiglanz) wirken.

Die Flüsse befördern nur die Abscheidung des Metalles, indem das Schmelzgemenge leichter flüssig gemacht wird und die ausgebrachten Metalltheilchen sich leichter vereinigen können. Man kann die Flüsse in drei Abtheilungen bringen, nämlich 1) in solche, die auf das Schmelzgemenge nicht wesentlich chemisch einwirken, sondern nur Leichtflüssigkeit und Verdünnung bewirken; hierher gehören Flussspath, Borax, Kochsalz, verschiedene Schlackensorten, 2) in solche, welche ausserdem noch reducirend wirken, wie ein Gemenge von Weinstein und Salpeter (schwarzer Fluss), 3) in diejenigen, deren Wirkung endlich auch noch in einer absorbirenden, entweder von Säuren oder von Basen besteht; letztere Abtheilung schliesst sich an die Zuschläge an.

Beschicken. Das Vermengen der Erze mit Zuschlägen und Flüssen wird das Beschicken (Auflaufen) genannt. Die Menge der Beschickung, welche innerhalb einer bestimmten Zeit (in der Regel 12 oder 24 Stunden) verarbeitet wird, heisst Schicht, die auf einmal in einen Schachtofen aufzugebende Masse von Beschickung mit Brennstoff wird Gicht (Charge) genannt.

Hüttenprodukte. Durch die Hüttenprocesse werden die Hüttenprodukte erzeugt, welche sind 1) durch den Schmelzprocess fallende Metalle — Edukte. Der Grad ihrer Reinheit wird bei edlen Metallen mit fein (Feinsilber, Feingold), bei unedlen Metallen mit gar oder roh (Garkupfer, Roheisen) bezeichnet. Ein höherer Grad von Reinheit wird durch das Wort raffinirt ausgedrückt. 2) Solche Hüttenprodukte,

welche in den Erzen nicht fertig gebildet enthalten sind, sondern erst während des Zugutemachens in der Weise sich bilden, dass mehrere Bestandtheile der Erze und der Beschickung sich vereinigen, nennt man Hüttenfabrikate; sie sind meist schon Handelswaare; es gehören hierher das antimon- und arsenhaltige Hartblei, das Spiegeleisen, die verschiedenen Stahlsorten (Bessemerstahl, Martinstahl, Cementstahl, Rohstahl), die Arsenikalien (Arsenigsäure, Operment und Realgar), das Schwefelantimon u. s. w. Bei der Erzeugung der Edukte bilden sich vielfach Nebenprodukte, die, wenn sie noch so viel von dem auszubringenden Metalle enthalten, dass die weitere Verarbeitung möglich wird, 3) Zwischenprodukte, im entgegengesetzten Falle, in welchem sie als nicht schmelzwürdig aus der Hütte entfernt werden, 4) Abfälle heissen. Die Zwischenprodukte sind Legirungen (Tellersilber aus Silber, Kupfer und Blei bestehend; Werkblei, Blei mit etwas Silber und Kupfer; Schwarzkupfer, Kupfer mit Eisen, Blei u. s. w.), Schwefelmetalle (Steine, Leche), Arsenmetalle (Speisen, so z. B. die Kobalt- oder Nickelspeise der Blaufarbenwerke und Nickelhütten, im Wesentlichen Arsennickel), Kohlenmetalle (z. B. Roheisen und Stahl), Oxyde (z. B. Bleiglätte).

Schlacken. Die hauptsächlichsten Hüttenabfälle sind die Schlacken, jene bei den meisten Schmelzprocessen erfolgenden glas- und emailähnlichen Massen, deren wichtigste die Silicatschlacken, d. h. Verbindungen der Kieselsäure mit Erden (besonders Kalk, Magnesia, Thonerde) und Metalloxyden (Eisenoxydul, Manganoxydul u. s. w.) sind. Sie bilden sich bei Schmelzprocessen aus den in den Rohmaterialien nie fehlenden Beimengungen und Zuschlägen und erfüllen bei der Ausbringung der Metalle den wichtigen Zweck, die mit ihnen zugleich sich ausscheidenden Metall- oder Schwefelmetalltheilchen vor der oxydirenden Gebläseluft zu schützen, indem sie dieselben einhüllen und ihnen endlich sich zu vereinigen gestatten. Sie leisten ausserdem auch als Zuschläge oft wichtige Dienste und werden nicht selten wegen eines in ihnen noch befindlichen Metallgehaltes verschmolzen. Ihre Beschaffenheit ist von ihrem Gehalte an Kieselsäure abhängig; in Bezug darauf theilt man sie in Sub-, Singulo-, Bi- und Trisilicate. Das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem Sauerstoff der Basen ist darin folgendes:

Sauerstoffverhältn. Basis : Säure	Metallurg.-Bezeichnung	Kieselsäure = $\ddot{Si}$ Dualistische Formeln nach den alten Aequivalentgewichten	Kieselsäure = $\ddot{Si}$ Dualistische Formeln	Molekulare Formeln nach den neuen Atomgewichten [1])
1 : 3	Trisilicat	$\dot{R}\ddot{Si}$ oder $\dddot{R}\ddot{Si}_3$	$\dot{R}_2\ddot{Si}_3$ oder $\dddot{R}_2\ddot{Si}_9$	$\overset{II}{R}_2Si_3O_8$ oder $\overset{VI}{R}_2Si_9O_2$
1 : 2	Bisilicat	$\dot{R}_3\ddot{Si}_2$ „ $\dddot{R}\ddot{Si}_2$	$\dot{R}\ddot{Si}$ „ $\dddot{R}\ddot{Si}_3$	$\overset{II}{R}SiO_3$ „ $\overset{VI}{R}Si_3O_9$
1 : 1½	Sesquisilicat	$\dot{R}_2\ddot{Si}$ „ $\dddot{R}_2\ddot{Si}_3$	$\dot{R}_4\ddot{Si}_3$ „ $\dddot{R}_4\ddot{Si}_9$	$\overset{II}{R}_4Si_3O_{10}$ „ $\overset{VI}{R}_4Si_9O_{30}$
1 : 1	Singulosilicat	$\dot{R}_3\ddot{Si}$ „ $\dddot{R}\ddot{Si}$	$\dot{R}_2\ddot{Si}$ „ $\dddot{R}_2\ddot{Si}_3$	$\overset{II}{R}_2SiO_4$ „ $\overset{VI}{R}_2Si_3O_{12}$
1½ : 1	Subsilicat	$\dot{R}_6\ddot{Si}$ „ $\dddot{R}_2\ddot{Si}$	$R_3\ddot{Si}$ „ $\dddot{R}\ddot{Si}$	$\overset{II}{R}_3SiO_5$ „ $\overset{VI}{R}SiO_5$

1) $\overset{II}{R}$ = Ca, Mg, Zn, Pb, Co u. s. w., Ag_2, K_2 u. s. w. $\overset{VI}{R}$ = Al_2, Fe_2 u. s. w.; vgl. Dingl. polyt. Journ. 212. 145; F. Fischer: Stöchiometrie (Hannover 1875).

Während bei Schlacken die Silicirungsstufe über Trisilicat wegen zu grosser Strengflüssigkeit nicht hinaufgeht und überall noch nicht feststeht, ob Trisilicate ihren hohen Kieselsäuregehalt nicht immer ausgeschiedenem Quarze verdanken, so können Subsilicate von verschiedener Sättigungsstufe vorkommen (Schlacken vom Frischen, Puddeln und Schweissen des Eisens u. s. w.), insofern man letztere überall nicht als zusammengeschmolzene Gemenge von Singulosilicatschlacke mit wechselnden Mengen schmelzbarer Metalloxyde (Eisenoxyduloxyd, Kupferoxydul, Bleioxyd u. s. w.) ansehen will, wo sie dann in Oxydschlacken übergehen. Ueberschüssige unschmelzbare Basen, z. B. Kalk, vertheilen sich nicht gleichmässig in der Schlacke, desgleichen nicht ein Ueberschuss von Kieselsäure, welcher in mehr oder weniger grossen Quarzbröckchen sich in der Schlacke ausscheidet[1]).

Die Schlacken sind entweder glasig oder krystallinisch. Aus den krystallinischen Schlacken scheiden sich oft krystallinische Partien von Silicaten aus, welche völlig mit gewissen Mineralien übereinstimmen, so z. B. Augit, Olivin, Wollastonit, Glimmer, Idokras, Chrysolith, Feldspath u. s. w. Die Gemenge der Singulosilicate geben im Allgemeinen dünnflüssige (frische oder basische), schnell erstarrende Schlacken, die Bi- und Trisilicate dagegen zähflüssige (saigere oder saure) und nur langsam fest werdende.

Soll eine Schlacke dem Schmelzprocess, bei welchem sie fällt, entsprechend zusammengesetzt sein, so werden an ihr folgende Eigenschaften verlangt: 1) Ein geringeres specifisches Gewicht als dasjenige des durch den Schmelzprocess dargestellten Produktes, so dass sie dessen Oberfläche bedecken kann; 2) eine Gleichartigkeit in der ganzen Masse, weil gegentheilig der Schmelzprocess kein normaler war; 3) eine gewisse Leichtschmelzbarkeit, damit die ausgebrachten Metalltheilchen in Folge ihres höheren specifischen Gewichtes in der flüssigen Schlacke mit Leichtigkeit niedersinken können; 4) eine bestimmte chemische Zusammensetzung, damit die Schlacke auf das sich ausscheidende Produkt nicht zerlegend einwirke.

Wichtigere allgemeine Eigenschaften der Metalle.

Von den allgemeinen Eigenschaften der Metalle, die man mit Recht die Gewerbseigenschaften derselben genannt hat, steht die Structur der Metalle oben an, welche davon abhängt, ob die Metalle nach dem Schmelzen krystallinisch erstarren oder nicht. Ist das erstere der Fall, so verschwindet die krystallinische Structur und macht einer faserigen Platz, wenn die Metalle im erweichten Zustande unter das Walzwerk, den Hammer oder in den Drahtzug kommen; damit hängen wesentliche Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften der Metalle zusammen, der Ausdehnungscoëfficient durch Wärme, ihr Leitungsvermögen für Elektricität und Wärme, ihr spec. Gewicht u. dgl. erleiden gewöhnlich nicht unbedeutende Aenderungen. Im Allgemeinen krystallisiren die geschmeidigen Metalle wie Eisen, Kupfer, Blei, Gold, Silber und Platin regulär, die spröden wie Wismuth, Antimon und Arsen hexagonal; das Zink krystallisirt hexagonal und regulär, das Zinn tetragonal. Die Härte der Metalle, die Widerstandsfähigkeit gegen verletzende Einwirkungen, welche beim Schneiden, Feilen, Bohren, Drehen, Hobeln der Metalle in Betracht kommt, ist ausserordentlich verschieden. In der nachstehenden Tabelle findet sich die Härte einiger Metalle, die Härte des Bleies = 1 gesetzt:

Blei	1	Kupfer	19,3
Zinn	1,73	Platin	24,0
Wismuth	3,34	Schmiedeeisen	60,7
Kadmium	6,95	Stahl, ungehärtet,	61,4
Gold	10,7	Roheisen, graues,	64,0
Zink	11,7	Messing	27—38,7
Silber	13,3	Bronze	5,3—8,6
Aluminium	17,3		

1) Vgl. namentl. Kerl: Grundriss der allgemeinen Hüttenkunde (Leipzig 1879).

Auf die Härte der Metalle, zu welcher die Festigkeit im direkten Verhältnisse steht, sind verschiedene Umstände von Einfluss. Ausser durch Vermischung und Verbindung mit andern Stoffen sind von wesentlicher Bedeutung 1) die Verarbeitung, so wird z. B. die Härte (und die Festigkeit) der meisten Metalle durch Auswalzen, Hämmern und Drahtziehen vermehrt, so bei Messing, Eisen und Platin, weniger bei Kupfer, Silber und Gold, nicht bei Zinn und Blei. Da grössere Härte häufig auch grössere Sprödigkeit bedingt, so ist man, wenn es sich um mechanische Bearbeitung von Eisen, Messing u. dgl. handelt, genöthigt, das auszuwalzende oder zu streckende Metall von Zeit zu Zeit auszuglühen, um das Metall von neuem weich und dehnbar zu machen. Soll dagegen Härte und nicht selten damit verknüpfte Elasticität erzielt werden, so sucht man diese durch kalte Bearbeitung (Hämmern, Walzen, Ziehen) zu erreichen; 2) der Einfluss der Schnelligkeit des Erkaltens des Metalles nach dem Glühen oder Schmelzen auf den Härtegrad zeigt sich besonders beim Stahl und beim Eisenguss (z. B. den Hartwalzen); 3) auch die Temperatur, bis zu welcher das Metall vor dem Gusse erhitzt worden war, ist nicht ohne Einfluss auf die Härte. Wird z. B. Zinn bis zur beginnenden Glühhitze erhitzt, in die Formen gebracht und schleunigst abgekühlt, so erhält der Guss Härte und Klang, daraus geht hervor, dass das Zinn, wenn wie dessen Verarbeitung zu Stanniol und Spiegelfolie erfordert, Weichheit und Dehnbarkeit erhalten werden soll, nur bis zum Schmelzen und nicht höher erhitzt werden darf. Etwas Aehnliches scheint beim Zink stattzufinden.

Im engsten Zusammenhange mit der Krystallisationsfähigkeit und Härte der Metalle stehen Hämmerbarkeit und Dehnbarkeit, zusammen auch Geschmeidigkeit genannt. Man versteht darunter die Eigenschaft gewisser Metalle, sich unter dem Hammer oder dem Walzwerk in dünne Platten ausdehnen zu lassen. Es ist eine gewisse Weichheit dazu nothwendig, dass ein Metall einem nicht starken Druck oder Stoss nachgebe, indem es an den Angriffspunkten der Kraft ausweicht, aber es gehört zur Geschmeidigkeit auch ein Grad der Festigkeit, welcher verhindert, dass das Metall bei diesem Ausweichen nicht den Zusammenhang verliere. Ein hartes Metall mit grosser Festigkeit ist nur dann geschmeidig, wenn Festigkeit und Härte in dem richtigen Verhältniss stehen. Der höchste Grad von Geschmeidigkeit findet sich bei solchen Metallen, die wie Gold, Silber und weiches Schmiedeeisen bei grosser Weichheit auch bedeutende Festigkeit besitzen. Dass Weichheit bei mangelnder Festigkeit nur eine dürftige Geschmeidigkeit geben könne, zeigt das Blei. Hämmer- oder walzbare Metalle sind:

Silber	Eisen	Zink
Kadmium	Gold	Aluminium
Kupfer	Platin	Magnesium
Zinn	Blei	

Spröde Metalle sind: Antimon und Wismuth. Um die hämmerbaren Metalle in Blech zu verwandeln, werden sie entweder mit dem Hammer geschlagen oder zwischen Stahl- oder Hartgusswalzen ausgewalzt. Diejenigen Metalle, welche sich auswalzen lassen, können auch zu Draht gezogen werden. Der Grad der Ziehbarkeit entspricht aber keineswegs immer dem Grad der Hämmer- und Walzbarkeit. Nachstehende Reihe zeigt die Metalle nach dem Grade ihrer Walzbarkeit geordnet, wobei die walzbarsten obenan stehen:

Gold	Zinn	Zink
Silber	Platin	Eisen
Aluminium	Blei	Nickel
Kupfer		

Die Hämmerbarkeit fällt nicht mit der Walzbarkeit zusammen, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

Blei	Zink	Kupfer
Zinn	Silber	Platin
Gold	Aluminium	Eisen.

Was die Leichtigkeit betrifft, mit welcher die Metalle zu Draht gezogen werden können, so ergibt sich der Grad der Ziehbarkeit aus folgender Tabelle:

Platin	Gold	Zink
Silber	Aluminium	Zinn
Eisen	Nickel	Blei
Kupfer		

Die Widerstandsfähigkeit der Metalle (Festigkeit, Zerreissungsfestigkeit, Tragfähigkeit, Zähigkeit) ist eine sehr verschiedene. Nachstehende Tabelle gibt die Gewichte in Kilogrammen an, durch welche ein Draht von 2 Millim. Durchmesser zerrissen wurde, woraus sich die relative Festigkeit, die des Bleies = 1 gesetzt, wie folgt berechnet:

Blei	3,1 Kil. = 1,0		Gold	27,0 Kil. = 8,71	
Zinn	6,9 „	„ 2,2	Silber	29,0 „	„ 9,35
Kadmium	9,5 „	„ 3,06	Kupfer	37,0 „	„ 11,9
Aluminium	18,0 „	„ 5,8	Platin	44,0 „	„ 14,2
Zinn	23,5 „	„ 7,5	Eisen	56,5 „	„ 18,2

Werden die Drähte mit Gewichten belastet, so werden sie verlängert und ziehen sich nach Entfernung des Gewichtes wieder auf ihre anfängliche Länge zusammen. Ist aber das Maximum des Gewichtes überschritten worden, so entsteht eine bleibende Verlängerung des Drahtes und man sagt, es sei die Elasticitätsgrenze überschritten. Bei solchen Anwendungen der Metalle, bei denen die Tragfähigkeit wesentlich ist, wie z. B. bei Ketten, Hängebrücken u. dgl. darf diese Grenze nie überschritten werden. Nahe verwandt der Festigkeit ist die Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung durch mechanische Einflüsse (z. B. Reibung). Die Widerstandsfähigkeit ist

α) *gross* bei Stahl und bei siliciumarmem Gusseisen bei schneller Abkühlung nach dem Gusse;

β) *mittel* bei Schmiedeeisen, bei Gusseisen bei normaler Abkühlung, bei Platin, Silber, Gold und Aluminium;

γ) *gering* bei Zink, Blei und Zinn.

Durch geeignetes Legiren mit anderen Metallen kann die Widerstandsfähigkeit bedeutend gesteigert werden wie beim Legiren des Bleies mit Antimon, des Silbers und Goldes mit Kupfer.

Gewisse hämmerbare Metalle, wie das weiche Eisen, das Nickel und das Platin, besitzen die Eigenschaft der Schweissbarkeit, d. h. Theile dieser Metalle können, nachdem sie durch Erhitzen bis zu einem gewissen Grade erweicht worden sind, durch Kneten und Schmieden zu Einem Stück vereinigt werden, was bei anderen Metallen nur unter Mitwirkung eines geeigneten Lothes erreicht werden kann.

Preisverhältnisse der wichtigeren Metalle. Die Preise für 1 Kilogr. bester Marken und in Mark angegeben waren der Reihenfolge des Werthes nach:

im J. 1874		im J. 1884		
Osmium	3177	Gold	2799,9	
Iridium	3103	Osmium	2750	
Gold	2792	Iridium	2000	
Platin	1126	Platin	950	
Thallium	1063	Thallium	200	
Magnesium	454	Kalium	170	
Kalium	224	Silber	149	(Hamburg)
Silber	174	Magnesium	80	
Aluminium	80	Aluminium	80	
Kobalt	75,76	Kobalt	48	

	im J. 1874		im J. 1884	
Natrium . . .	31,28	Natrium . .	19	
Nickel	24,44	Wismuth . .	18	
Wismuth . . .	18,00	Cadmium . .	8,9	
Cadmium . . .	15,60	Nickel . . .	6,895	
Quecksilber . .	4,30	Quecksilber .	3,80	
Mangan . . .	—	(nur in Bronzen u. Ferromangan)	2,898	
Zinn	2,34	Zinn . . .	1,70	(Berlin)
Kupfer	1,79	Kupfer . .	1,24	(Berlin)
Arsen	1,47	Antimon . .	0,90	(Berlin)
Antimon . . .	1,16	Arsen . . .	0,80	(Freiberg)
Blei	0,51	Zink . . .	0,31	(Berlin)
Zink	0,48	Blei . . .	0,25	(Berlin)
Stahl (Fluss-) . .	0,24	Stahl (Fluss-)	0,140	(Werk Oberschl. u. Westfalen)
Stabeisen . . .	0,195	Stabeisen . .	0,110	(Werk Oberschl. u. Westfalen)
Roheisen . . .	0,086	Roheisen . .	0,052	(Werk Oberschl. u. Westfalen)

Eisen.

Das Eisen. Vorkommen desselben.

Das Eisen ist das wichtigste und nützlichste aller Metalle, sein Gebrauch ist mit allen Zweigen der Technik und fast allen Bedürfnissen des Lebens auf das Innigste verwebt. Die ausserordentliche Anwendung verdankt das Eisen, ausser seinem massenhaften Vorkommen, hauptsächlich der Leichtigkeit, mit der es in Folge eigenthümlicher Abänderungen bei seiner Darstellung und Verarbeitung, unter gänzlich verändertem Charakter, mit neuen und nutzbaren Eigenschaften auftritt.

Die wichtigsten Eisenerze (Eisensteine)[1] sind folgende:

1) Der Magneteisenstein (Fe_3O_4) ist das reichste Eisenerz (gegen 72 Proc. Eisen), und findet sich allgemein verbreitet, besonders aber in nordischen Ländern, so in Canada, in den Vereinigten Staaten (namentlich in Pennsylvanien und in New-Jersey), ferner in Russland, Norwegen und Schweden im krystallinischen Schiefergebirge. Neuerdings sind grosse Magneteisensteinlager in Berggiesshübel (Königreich Sachsen) aufgefunden worden. Aus diesem Eisenerz stellt man das berühmte schwedische Eisen z. B. das von Danemora dar. Nicht selten wird es von Schwefelkies, Bleiglanz, Kupferkies, Apatit und anderen Mineralien begleitet, wodurch seine Brauchbarkeit als Eisenerz beeinträchtigt wird. Der Magneteisenstein ist kenntlich an seinem schwarzen Strich.

2) Das Rotheisenerz und der Eisenglanz (Fe_2O_3) enthalten 69 Proc. Eisen. Der Rotheisenstein, die derbe oder erdige Abart des natürlichen Eisenoxydes, findet sich in Gängen und Lagern im älteren Gebirge, so wie eingesprengt in Gneiss, Granit u. s. w.; er kommt ferner im Uebergangsgebirge vor und heisst nach seinen physikalischen Eigenschaften Glaskopf (Blutstein), Eisenrahm, Eisenocker. Mit Kieselerde gemengt heisst der Rotheisenstein Kieseleisenstein, mit Thon gemengt der rothe Thoneisenstein, mit Kalkverbindungen gemengt Minette. Der Eisenglanz ist krystallisirtes Eisenoyd, dessen bedeutendste Lagerstätte sich auf der Insel Elba findet. Alle Rotheisenerze besitzen eine mehr oder minder ausgeprägte rothe Farbe und stets einen rothen Strich.

3) Der Spatheisenstein (Eisenspath, Stahlstein) ($FeCO_3$ mit 48,2 Proc. Eisen) enthält fast immer grössere oder geringere Mengen von Mangancarbonat. Er tritt als krystallisirte oder krystallinische Masse als Ausfüllung mächtiger Gebirgsmassen auf, so im Siegenerland mit dem berühmten Müsener Stahlberg, in Steiermark (Erzberg) und in Kärnthen. Das kugelige, nierenförmige Eisencarbonat heisst Sphärosiderit. Ausserdem führt er in seinen verschiedenen Zuständen die Namen Kohleeisenstein, Flinz, Blackband (mit 35 bis 40 Proc. Eisen). Letzteres ist ein Gemenge von Spatheisenstein mit Kohle und Schieferthon, flötzartig in den oberen Gebilden der Steinkohlenformation (Schottland, Westfalen) abgelagert. Der Thoneisenstein oder Clayband, besonders in England, Schottland, Westfalen, Schlesien und im Banate sich findend, ist ein inniges Gemenge von Spatheisenstein mit Thonmineralien.

1) J. 1879. 18; 1881. 1; 1882. 1; 1883. 2; 1884. 1. Untersuchungen der Eisenerze: J. 1881. 5; 1882. 14; 1883. 1 u. 6; 1884. 20.

4) Aus dem Spatheisenstein entstehen durch die Einwirkung von Luft und von kohlensäurehaltigem Wasser als secundäre Produkte die Brauneisenerze ($H_2F_2O_4$ bis $H_6Fe_2O_6$), welche je nach ihren physikalischen Eigenschaften die Namen Lepidokrokit, Nadeleisenerz, Rubinglimmer (Pyrosiderit) und Stilpnosiderit führen. Diese Eisenerze enthalten häufig kohlensaures Calcium, Kieselsäure, Thon u. s. w. Eine thonige Abart ist der Gelbeisenstein.

5) Bohnerz, kuglige Körner meist mit concentrisch schaliger Absonderung, ein häufig in Deutschland (Kandern in Baden, Aalen und Wasseralfingen in Württemberg, Ilseder Hütte) und in Frankreich in der Juraformation vorkommendes Eisenerz. Es besteht entweder aus Kieselsäure, Eisenoxydul und Wasser, oder aus Brauneisenstein und Kieselthon. Neben den jurassischen Bohnerzen finden sich auch Diluvialbohnerze z. B. am Rande des Schwarzwaldes, am Fusse der schwäbischen Alp und an der Weser.

6) Der Raseneisenstein (Wiesenerz, Morasterz, Sumpferz, Limonit, Seeerz) findet sich im Alluvium in der norddeutschen Ebene, in Holland, Dänemark, Polen, Finnland und im südlichen Schweden in Torfmooren und zuweilen unter dem Rasen der Wiesen und auf dem Grunde der Seen. Er kommt in knolligen oder schlammartigen Massen von brauner oder schwarzer Farbe vor und besteht aus Eisenoxyd- und -oxydulhydrat, Manganoxyd, Phosphorsäure, organischen Bestandtheilen und Sand. Das daraus gewonnene Eisen wird theils zum Guss benutzt, wozu es sich wegen seiner Dünnflüssigkeit und weil es die Formen gut ausfüllt, besonders eignet.

7) Der Franklinit (Fe_2O_3 [ZnO, MnO], mit 45 Proc. Eisen, 21 Proc. Zink und 9 Proc. Mangan) wird neuerlich in den Vereinigten Staaten Nordamerika's (New-Jersey) ebenfalls als Eisenerz verwendet, zugleich wird aber auch Zink daraus gewonnen.

Deutschland ist nächst England und den Vereinigten Staaten Nordamerika's das bedeutendste Eisenerz producirende Land der Welt. Seine Förderung beträgt einschliesslich Luxemburg gegenwärtig jährlich zwischen 8 und 9 Millionen Tonnen Eisenerze. An dieser ist

Preussen	mit etwa	51,5 Proc.
Luxemburg		29,0 „
Elsass-Lothringen		14,0 „

betheiligt. Die Eisenerze bestehen vorzugsweise aus Brauneisenstein. Auf diesen folgen der Fördermenge nach die Spath-, Roth-, Kohlen-, Thon-, Rasen- und Magneteisensteine. Die Brauneisensteine werden meist in Lothringen, Luxemburg, in der Rheinprovinz, in Schlesien, Bayern, Thüringen, Sachsen, Hannover, die Spatheisensteine in der Rheinprovinz, im Siegenschen, in Thüringen, die Rotheisensteine im Nassau'schen, bei Wetzlar, Brilon, in Thüringen, Sachsen, Bayern, die Kohleneisensteine in Westfalen, die Thoneisensteine in der Rheinprovinz, in Schlesien, Bayern, die Raseniesensteine in der norddeutschen Tiefebene, die Magneteisensteine in verschiedenen Gegenden auf zerstreut und unzusammenhängenden kleinen oder untergeordnet auf grösseren Lagerstätten gewonnen. Die Erzvorkommnisse sind theilweise von gewaltiger Ausdehnung und vorzüglicher Qualität. Die Art der Vorkommnisse ist sehr verschieden, und sind die Erze theils dem Gestein eingelagert als Gänge, Lager, Flötze, Stöcke, Stockwerke und Nester oder dem Gestein aufgelagert, als sogenannte oberflächliche Lagerstätten.

Ausser den Eisenerzen wendet man auch hier und da eisenoxydulreiche Schlacken aus Frischfeuern, Puddelöfen u. dgl., welche 40 bis 75 Proc. Eisen enthalten, ferner Bohr- und Drehspähne, Glühspan, Abfälle von Schmiedeeisen, Bruchstücke von Roheisen u. dgl. entweder für sich oder gemeinschaftlich mit Eisenerzen zur Darstellung von Roheisen an.

In metallurgischer Hinsicht theilt man die Eisenerze in leicht und schwer reducirbare (leicht- und schwerschmelzbare). Zu den ersteren gehören diejenigen, welche bei der vorbereitenden Röstung eine poröse Beschaffenheit annehmen, die es den reducirenden Hohofengasen ermöglicht, schnell zu reduciren und zu schmelzen; dies ist der Fall bei dem Eisenspath, welcher Kohlensäure, und dem Braunstein, welcher beim Rösten Wasser verliert. Schwer reducirbare Eisenerze sind Eisenglanz, Rotheisenstein und Magneteisenstein.

Die wesentlich aus Eisenoxyd bestehenden Schwefelkies- oder Pyritabbrände *(Blue Billy)* der Schwefelsäurefabriken werden, nachdem ihr Kupfer-, Zink- und Silbergehalt auf nassem Wege entfernt, auf graues Roheisen verschmolzen oder auf Schmiedeeisen verhüttet.

α) Roheisen.

Ausbringung des Eisens.

In früheren Zeiten, und jetzt nur noch spärlich in einigen Gegenden, war die direkte Darstellung des Eisens (Stab- oder Schmiedeeisen) aus den Erzen durch die sogenannte Rennarbeit oder Luppenfrischerei sehr üblich [1];

1) Vgl. J. 1881. 23; 1882. 90; 1883. 85.

die Rennarbeit lieferte zwar ein vorzüglich reines und zähes Stabeisen, gestattete jedoch nur eine geringe Ausdehnung der Fabrikation und eine sehr unvollkommene Benutzung der Erze. Gegenwärtig gewinnt man das Eisen, indem man zuerst Roheisen darstellt und dieses dann durch den Puddel- oder Frischprocess entkohlt.

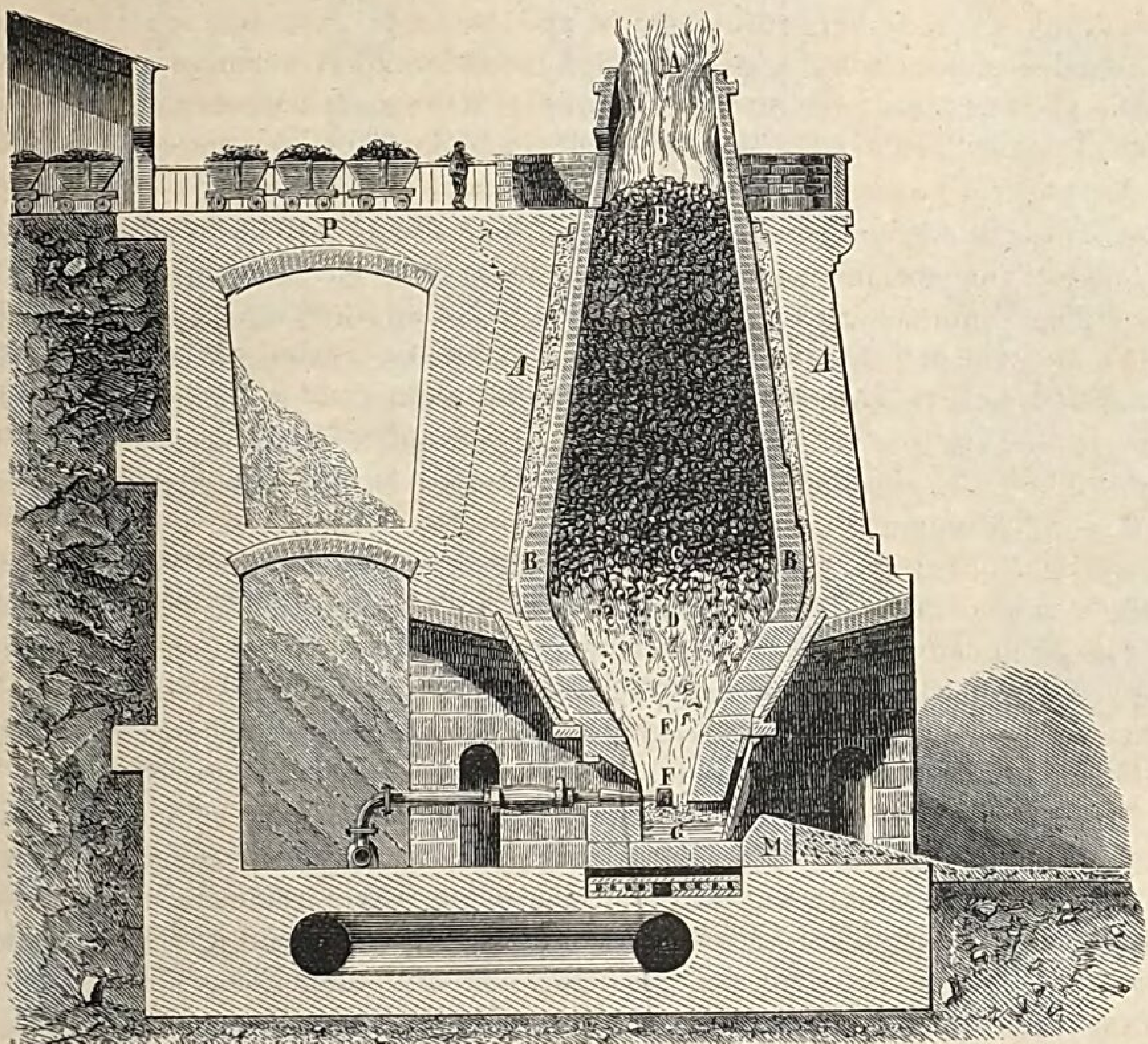
Das Rösten der Eisenerze (was in Haufen, in Stadeln oder in besonderen Röstöfen, ausgeführt wird) hat zum Zweck Wasser und Kohlensäure zu entfernen, die Masse dadurch mürber und poröser und so zur Reduction geschickter zu machen und das etwa vorhandene Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen, welches minder leicht verschlackt wird. Die gerösteten oder oft auch die rohen Eisenerze werden wenn nöthig (unter Stempeln, Pochhämmern oder Walzwerken) zerkleinert und reichere Erze mit ärmeren in dem Verhältniss gemischt (gattirt), welches nach der Erfahrung die grösste Ausbeute gibt. Die Kohle wirkt bei dem Ausbringen des Eisens zur Wärmeentwicklung und (für sich so wie als Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff) als Reductionsmittel. Nähme man den Process in der Weise vor, dass man die Erze mit Kohle mengte und dem Schmelzprocess unterwürfe, so würde man das Eisen in fein zertheilter Gestalt als schwammige Metallmasse erhalten. Um nun das fein zertheilte Eisen zu einer Masse zu vereinigen, setzt man vor dem Ausschmelzen Stoffe (Zuschläge) zu, welche sich mit der Gangart zu einer leichtflüssigen Glasmasse verbinden. Diese Schlacke dient mithin dazu, die in den Erzen enthaltenen fremden und der Qualität des Eisens zum Theil schädlichen Bestandtheile zu entfernen, das Zusammenfliessen der geschmolzenen Metalltheilchen zu bewirken und das bereits gebildete Roheisen vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft zu schützen. Die Schlacke ist ein Gemenge verschiedener kieselsaurer Salze, welches entweder mit den Eisenerzen selbst bricht, oder durch Zusatz während des Schmelzens erst sich bildet. Es ist nothwendig, dass die Schlacke bei derselben Temperatur schmelze, bei welcher das Eisen flüssig wird. Mangelt es an Kieselsäure, so setzt man Quarz, Sand, mangelt es an Basen, so setzt man Kalkstein oder Flussspath hinzu (vgl. S. 9). Das Gemenge von ärmeren und reicheren Eisenerzen heisst die Gattirung, die mit den Zuschlägen und Flüssen, d. h. mit den schlackebildenden Substanzen gemengte Gattirung die Möllerung, welche nicht über 50 Proc. Eisen enthalten darf. Die Mengung der Möllerung mit den erforderlichen Brennstoffen nennt man die Beschickung.

Hohofenprocess. Den Schmelzprocess führt man fast durchweg in Hohöfen aus. Ein Hohofen (oder Hochofen) ist ein mit starkem Gemäuer (Rauhmauer *A* [Fig. 1]) umgebener runder Schachtofen von 14 bis 35 Meter Höhe, dessen innerer Theil der Kernschacht oder die Seele die Gestalt zweier, mit den Grundflächen aneinander gefügter, abgestutzter Kegel hat. Die Mauer des eigentlichen Kernschachtes *B* umgibt eine zweite, welche den Rauhschacht bildet, an welche sich das Mauerwerk des Ofens, die Rauhmauer *A* anschliesst. Zwischen Kern- und Rauhschacht findet sich ein Raum für die Füllung aufgespart, welcher mit schlechten Wärmeleitern (Asche, Schutt) angefüllt ist und zugleich der Ausdehnung des Kernschachtes durch die Wärme den nöthigen Spielraum gestattet. Der Theil des Kernschachtes von *B* nach *C* heisst der Schacht, von *D* nach *E* die Rast. Der Theil *B*, wo der Kernschacht den grössten Durchmesser hat, wird Kohlensack oder Bauch genannt. Unterhalb der Rast zieht sich der Raum zu dem Gestell *F* zusammen, dessen unterer Theil (der Eisenkasten) das geschmolzene Roheisen aufnimmt. In dem Gestell, der wichtigste Theil des Hohofens, insofern in demselben der Schmelzprocess vor sich geht, befinden sich, einander gegenüber liegend, Oeffnungen mit eingesetzten konischen Röhren (Formen), in welche die Mundstücke (Düsen, Deusen, Deupen) der Windleitungsröhren, welche den Hohofen mit Luft versehen, eintreten.

Durch die obere Oeffnung des Schachtes, die Gicht, wird die Beschickung in den

Hohofen gebracht. Letzterer ist entweder an einem Abhange gebaut, so dass man auf einem Wege zur Gicht gelangen kann, oder es führt zu demselben die Gichtbrücke *P*. Der untere Theil des Gestelles ist nach der Vorderseite hin verlängert und bildet den Vorherd, welcher durch den Wallstein *M* begrenzt ist. Auf der einen Seite

Fig. 1.



steht der Wallstein von der Wand ab und bildet eine Spalte, die sogenannte Abstichöffnung, welche während des Schmelzens mit Thon verstopft ist, darauf aber zum Ablassen des geschmolzenen Eisens und der Schlacke dient. Der Wallstein ist zum Schutze mit einer Eisenplatte bedeckt. Die Brustwand reicht nicht bis auf den Boden des Herdes, sondern endigt in einer bestimmten Höhe über demselben mit einem Gewölbe oder Stein, dem Tümpelstein, welcher durch ein massives Eisenstück, das Tümpeleisen, getragen wird. Den Boden des Herdes bilden die Bodensteine, die Seitenwände, die Backensteine, die Hinterwand ein Rückstein.

Die Anwendung von erhitzter Gebläseluft ist eine der wichtigsten Verbesserungen in dem Eisenhüttenwesen, die erhitzte Luft veranlasst nämlich eine Verminderung des Aufwandes an Brennmaterial wie u. A. folgende Betriebsvergleiche in einem Hohofen bei Erhöhung der Temperatur des Windes von 532° auf 768° zeigen (siehe Tabelle S. 16).

Der Zusatz von Rotheisenstein (purple ore) diente zur Dichtung des Trichters.

Die Winderhitzungsapparate[1]) für Hohöfen lassen sich eintheilen in aus Stein gebaute einräumige Apparate, bei welchen derselbe Raum für Wind und Heizgas dient, mit wechselndem unterbrochenem Betriebe, und in aus Eisen gebaute zwei-

1) J. 1882. 40; 1883. 71 u. 76; 1884. 48.

Produktion für die Woche. Tonnen zu 1000 Kilogrm.	Wind-Temperatur °	Beschickung für die Tonne Roheisen: Koks Kilogrm.	Kalkstein Kilogrm.	Gerösteter Eisenstein Kilogrm.	Purple ore Kilogrm.	Siliciumgehalt im Roheisen Proc.
406	532	1209	584	2398	18	2,4
415	631	1179	584	2408	18	2,6
456	702	1169	616	2408	18	2,5
468	722	1157	618	2400	18	2,5
465	760	1132	620	2388	18	2,6

räumige Apparate mit ununterbrochenem Betriebe. Die steinernen Apparate vertragen höhere Temperatur, bedürfen dagegen grösserer Heizflächen, um beim Wechsel geringere Temperaturschwankungen zu geben; sie sind in Folge dessen theurer in der Anlage; dagegen sind ihre Unterhaltungskosten gering, während wegen des Wechsels zuverlässige Wärter erforderlich sind. Bei den eisernen Apparaten ist die Windtemperatur begrenzt (bis zum Erweichen des angewendeten Gusseisens), die Heizflächen und damit die Anlagekosten sind geringer; theurer ist die Unterhaltung, leichter die Bedienung und Reinigung.

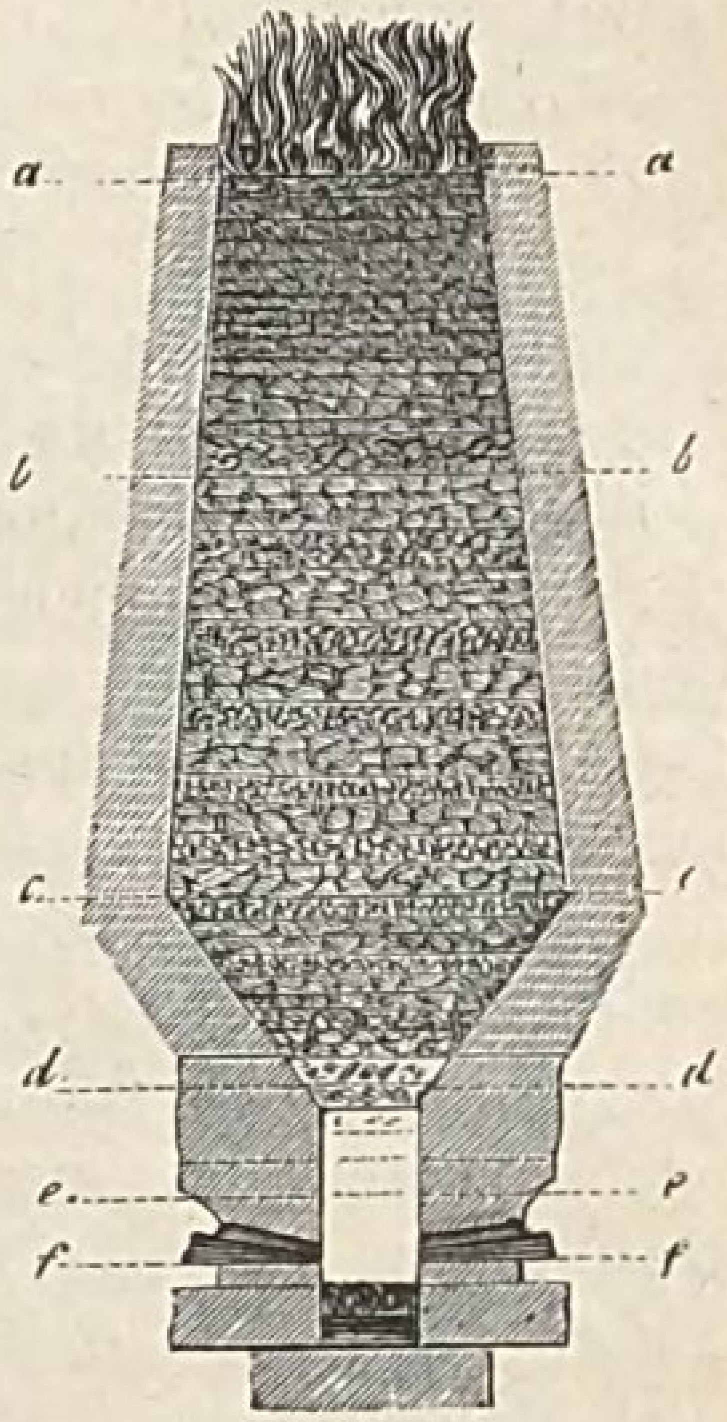
Gang der Schmelzung. Der Hohofenbetrieb erfolgt auf folgende Weise. Man heizt zuerst den Ofen an, indem man auf dessen Boden Holz anzündet und darauf das Brennmaterial (in Deutschland früher meist Holzkohlen, gegenwärtig fast durchweg Koks, mitunter auch Anthracit, selten rohe Steinkohle) bringt, bis endlich der ganze Schacht mit glühenden Kohlen angefüllt ist. Zu gleicher Zeit setzt man die Gebläse in Thätigkeit und trägt schichtenweise Erz- und Kohlengichten ein. In dem Maasse, als die Kohlen verbrennen, und Erze und Zuschlag schmelzen, sinken die Schichten allmählich nieder. Die Kieselerde schmilzt mit den vorhandenen Erden und Oxyden zu Schlacke zusammen, während das schon früher reducirte halbflüssige Eisen sich mit dem Kohlenstoff zu leichtflüssigem Roheisen vereinigt. Das geschmolzene Eisen sammelt sich am Boden des Gestelles an; auf dem Eisen schwimmen die geschmolzenen Schlacken, welche man über dem Wallstein abfliessen lässt. Das flüssige Eisen wird durch das Einstossen der Verstopfung der Abstichöffnung über Rinnen zeitweilig abgestochen, wobei es durch einen schon vorher im Sande vor dem Ofen gemachten Ablassgraben nach den Formen geleitet wird. Während des Abstechens sind die Gebläse in Ruhe. Roheisen in Mulden nennt man Flossen, in Barren Gänze[1]).

Chemischer Process im Hohofen. Der beim Niederschmelzen der Beschickung im Hohofen stattfindende chemische Process ist in verschiedener Höhe im Hohofen ein sehr verschiedener. Umstehende Figur 2 zeigt das Innere eines mit Beschickung und Brennmaterial gefüllten Hohofens im senkrechten Durchschnitte. Die schmaleren Schichten bedeuten die Beschickung, die breiteren das Brennmaterial. In dem oberen Theile des Schachtraumes, der Vorwärmzone *ab* wird die Beschickung vorgewärmt und vollständig ausgetrocknet. Die Reductionszone *be* hat die beträchtlichste Ausdehnung; im unteren Theile des Schachtes, besonders in der Gegend des Kohlensackes, wird das Eisenoxyd durch Einwirkung der reducirenden Gase zu metallischem Eisen reducirt. Die in dieser Zone vorhandenen reducirenden Stoffe sind: Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Cyanwasserstoff oder Cyankaliumdämpfe. An einer Stelle dieser Zone ist das

1) Verwendung von Braunkohlen im Hohofen J. 1881. 16; 1882. 41 u. 43; 1884. 60; von Wassergas 1882. 89; 1884. 32 u. 64.

Eisen als schmied- und hämmerbares Eisen vorhanden. Noch tiefer im Ofen, in der Kohlungszone *cd* findet die Kohlung des Eisens statt, wodurch sich stahlartiges Eisen bildet, welches mehr oder weniger zusammengesintert aus dem Kohlungsraum in die Schmelzzone *de* gelangt und sich hier mit Kohlenstoff zu Gusseisen sättigt. In der Verbrennungs- oder Oxydationszone *ef*, im Vergleich zu den übrigen Zonen nur von sehr geringem Umfange, trifft die aus den Düsen in den Ofen strömende Luft auf Kohlen, welche sich in stärkster Weissglut befinden und bildet mit denselben Kohlensäure und Kohlenoxyd; durch die Verbrennung des in dem Brennmaterial enthaltenen Wasserstoffs wird aber auch Wasser gebildet, welches nebst dem durch die Gebläseluft eingeführten Wasserdampfe bald Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff bildet. Ausserdem tritt ein Theil des Stickstoffs mit der Kohle zusammen und bildet Cyanmetalle oder -wasserstoff[1]). Die reducirenden Gase treffen die erhitzten Erze und bewirken die Reduction des Metalloxydes, während die Gase (Gichtgase, Hohofengase) durch die Gicht entweichen. Das reducirte Eisen verbindet sich, indem es tiefer sinkt, mit Kohlenstoff zu Roheisen, schmilzt dabei und wird durch die Schlacke vereinigt. Indem das Roheisen durch seine Schwere herabsinkt und die Region des Ofens erreicht, in welcher die Hitze am stärksten ist, wirkt sein Kohlenstoff reducirend auf die Thonerde, den Kalk, die Kieselerde, die Phosphorsäure u. s. w., deren Metalle, bez. Elemente sich mit dem Eisen verbinden.

Fig. 2.



Theorie des Hohofenprocesses[2]). Die Wärmeproduktion im Hohofen setzt sich zusammen aus der von den Brennstoffen gelieferten und der durch den heissen Wind und heiss aufgegebenes Material zugeführten Wärme. Da die im Schachte aufsteigenden Gasströme mit zunehmender Weite des Ofens und zunehmender Dichtlage der Stoffe bedeutende Unregelmässigkeiten in der Temperatur wie in der Zusammensetzung zeigen, so ist es unmöglich, die Wirkung der im Hohofen verbrannten Kohle anders als durch Bezug auf die Ergebnisse sehr vieler Gasanalysen[3]), für welche das Material aus der alle Ströme

1) Nach der Ansicht von Berthelot (1869) bildet sich hierbei zunächst Kaliumacetylür C_2K_2, welches dann mit dem Stickstoff direkt zu Cyankalium 2(CNK) zusammentritt. Wie bedeutend die Erzeugung von Cyanmetallen bei den mit Steinkohlen betriebenen Hohöfen sein mag, geht aus einer Arbeit von Bunsen und Playfair über den Process der englischen Roheisenbereitung hervor, nach welcher in einem Hohofen täglich 112,5 Kilogrm. Cyankalium erzeugt werden. Nach Bell fanden sich folgende Mengen von Kalium und Natrium in Verbindung mit Kohlensäure, Sauerstoff oder Cyan in 1 Kubikmeter der Gase eines Cleveländer Kokshohofens von 495 Kubikmeter Fassungsraum und einer Höhe von 24,4 Meter, und zwar geschah die Prüfung der 2,44 Meter oberhalb der Formen entnommenen Gase an 6 auf einander folgenden Tagen:

	I	II	III	IV	V	VI	Durchschnitt
Kalium und Natrium	46,49	30,17	33,15	21,09	31,65	11,83	29,11 Grm.
Cyan	19,00	12,93	17,32	11,34	20,61	9,16	15,06 „

An demselben Tage erhielten dagegen die Gichtgase:

Kalium und Natrium	11,20	15,30	6,68	5,89	4,29	—	9,07 Grm.
Cyan	4,00	6,60	3,57	2,91	1,79	—	3,77 „

2) J. 1872. 14; 1876. 44; 1878. 26; 1879. 20, 31 u. 44; 1880. 20; 1882. 46 u. 59; 1883. 53 u. 69; 1884. 55 u. 67.

3) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1886).

vereinigenden Hauptleitung genommen werden muss, zu berechnen. Gruner machte zuerst auf die Wichtigkeit des Verhältnisses CO_2 : CO zur Beurtheilung des Hohofenganges aufmerksam und bestimmte bei einem gegebenen Durchschnittsverhältnisse zwischen Kohlenverbrauch und Metallgehalt des Erzes den Ausdruck CO_2 : CO für den idealen Gang des Hohofens, bei welchem keine nochmalige Reduction der Kohlensäure stattfindet. Um aus dem Ausdruck $CO_2 : CO = m$ die Menge der Gase zu berechnen, ist zu berücksichtigen, dass die Menge des Kohlenstoffes in den Gasen bestehen wird aus dem Kohlenstoffe a des gesammten Möllers und aus dem Kohlenstoffe b des Brennstoffes, nach Abzug des zur Kohlung des Eisens verbrauchten Kohlenstoffes c. Der Rest $p = a + b - c$ vertheilt sich, sobald der Gehalt an Methan vernachlässigt wird, nach der von Gruner aufgestellten Formel $(3y : 7) + (3my : 11) = p$, wo y die Menge des Kohlenoxydes my die der Kohlensäure bedeutet. Folglich $y = 77\,p; (33 + 21\,m)$. Will man auch die Kohlenwasserstoffe berücksichtigen, so berechnet man aus p und dem bei der Gaszusammensetzung ermittelten Kohlenstoffgehalt die ganze Gasmenge und dann die Mengen der einzelnen Kohlenverbindungen. Die aus dem Möller in die Gase getretenen Sauerstoffmengen bestehen zunächst aus dem Sauerstoffgehalte der ausgetriebenen Kohlensäure der Flussmittel und Zuschläge, dann der Menge, welche die in das Eisen übergegangenen Elemente bei ihrer Reduction abgegeben haben, und endlich der Sauerstoffmenge, welche einzelne Oxyde beim Uebergange in niedrigere Oxydationsstufen während des Verschlackens abgegeben haben müssen. Gruner hat nachgewiesen, dass die angegebene Methode der Luftberechnung das einzig zuverlässige Resultat zu geben vermag, da die zur Berechnung der Luftmengen aus der an den Düsen beobachteten Spannung und dem Düsenquerschnitte anwendbaren Formeln zu viel Mängel haben, um richtige Resultate zu ergeben. Die chemische Rechnungsmethode dagegen bedarf nur eines durch möglichst zahlreiche Versuche ausreichend richtig geführten Nachweises der Zusammensetzung der abziehenden Gase, sowie einer ebenso wahrscheinlichen Bestimmung der sonstigen Verhältnisse des Hohofenbetriebes.

Die nachstehende Berechnung zeigt z. B. die durchschnittlich für das Schmelzen von Roheisen in Holzkohlenöfen erforderliche Wärme. Daneben stehen zum Vergleiche die entsprechenden Werthe, welche den Wärmeverbrauch beim Schmelzen von Kokseisen für 100 Kilogr. ausdrücken:

Wärmebedarf für	Schwedische Holzkohlenöfen	Cleveland-Koksöfen
Verdampfung der Feuchtigkeit des Brennmaterials	8 155 W.-E.	1 620 W.-E.
Reduction des Eisens aus dem Erze	158 805	165 540
Imprägnirung des reducirten Eisens mit Kohlenstoff	9 600	7 200
Austreibung der Kohlensäure aus dem Kalkstein	7 105	20 065
Zersetzung derselben durch Kohlenstoff	7 360	20 800
Zersetzung der Feuchtigkeit des Windes	6 800	12 220
Zersetzung von Phosphorsäure und Kieselsäure	2 610	20 870
Schmelzung des Roheisens	33 000	33 000
Schmelzung der Schlacke	41 350	72 600
Durch das Mauerwerk entweichende Wärme, geschätzt auf	12 715	18 290
Absorption durch Kühlwasser	5 545	9 090
Entweichung von Wärme in den Gichtgasen	34 565	37 710
Ganzer Wärmebedarf	327 610	419 005
Wärmeentwickelung, berechnet nach Zusammensetzung, Gewicht und Temperatur des Brennmaterials, der Gichtgase und des Windes	318 175 W.-E.	423 860 W.-E.

Es sind danach volle 30 Procent mehr Wärme für das Schmelzen von Cleveland-Eisen als für die reicheren Hämatite und Magnetite Schwedens erforderlich. Der Materialverbrauch u. dgl. für 100 Kilogrm. Roheisen war folgender:

	In Schweden	In Cleveland
Brennstoff	97,4 Kilogrm.	102,0 Kilogrm.
Kalkstein	19,2	46,9
Erz	197,8	234,7
Temperatur des Windes	211°	563°
„ der Gichtgase . . .	289	262

Bekanntlich ist das Erz die Quelle des Sauerstoffes, welcher das Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt. Ausser der so gebildeten Kohlensäure wird eine gewisse Menge vom Kalksteine beigetragen und eine weitere Menge durch die Dissociation des Kohlenoxydes, indem 2 Aeq. dieses Gases innerhalb der Poren des in der Reduction begriffenen Erzes in Kohlensäure und Kohlenstoff zerlegt werden. Sobald aber die Kohlensäure ein gewisses Verhältniss überschreitet, so tritt, falls die Temperatur und andere Umstände günstig sind, eine der eben erwähnten entgegengesetzte Reaction ein: sie bildet mit vom Brennmaterial geliefertem Kohlenstoffe Kohlenoxyd.

In dem Hohofen Raivola (Finnland) werden nach Kulibin Sumpferze folgender Zusammensetzung verblasen: 55,30 Proc. Eisenoxyd, 5,67 Proc. Manganoxydul, 11,83 Proc. Kieselsäure, 1,00 Proc. Kalk, 0,21 Proc. Magnesia, 5,07 Proc. Thonerde, 20,05 Proc. Wasser, 0,70 Proc. Phosphorsäure und 0,12 Proc. Schwefelsäure. Der Kalkstein enthält: 12,384 Proc. Kieselsäure, 6,527 Proc. Thonerde und Eisenoxyd, 39,500 Proc. Kalk, 4,015 Proc. Magnesia, 37,355 Proc. Kohlensäure und Wasser. Auf 40 Th. Erz wurde 1 Th. Kalkstein verwendet, nebst Holz und Holzkohlen als Brennstoff. Das erblasene Roheisen enthielt:

	grau	hellgrau	weiss
Kohlenstoff . . .	0,993 Proc.	1,660 Proc.	2,168 Proc.
Graphit	2,685	1,560	0,500
Silicium	0,945	0,520	0,384
Mangan	1,200	1,530	0,233
Phosphor	0,652	0,630	1,368
Schwefel	Spur	0,025	0,010
Eisen	92,609	97,425	95,426

Die entsprechenden Schlacken hatten folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure . . .	54,67 Proc.	49,90 Proc.	49,70 Proc.
Thonerde	14,43	9,21	7,04
Eisenoxydul . . .	1,29	5,05	6,77
Manganoxydul . .	22,42	25,38	21,03
Kalk	7,27	8,00	13,16
Magnesia	Spur	0,95	1,46
Phosphorsäure . .	Spur	Spur	0,31

Die Gasanalysen lieferten folgende Volumprocente:

Tiefe unter der Gicht	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Stickstoff	Wasserstoff	Grubengas
0,6 Meter	11,92	27,03	47,22	11,41	2,42
1,1 „	12,50	26,08	55,94	5,48	—
2,1 „	8,50	33,90	57,59	—	—
3,1 „	9,00	37,68	53,32	—	—
4,2 „	2,93	38,23	58,84	—	—
Unter dem Tümpel	0,75	4,65	—	—	—
An den Formen	2,05	11,85	—	—	—
Am Verbrennungsfocus	8,25	37,45	54,38	—	—

Die Gase der Cleveland-Hohöfen, namentlich derjenigen von 23 bis 24 Meter Höhe, sind unterhalb einer gewissen Höhe wegen der geringen in ihnen enthaltenen Menge von Kohlensäure bemerkenswerth[1]). Die folgenden Beispiele beleuchten diese Behauptung für einen Ofen von 496 Kubikmeter Fassungsraum:

1) Vgl. auch Dingl. polyt. Journ. 71. 321; 85. 36; 92. 297; 112. 156; Poggend. Ann. 46. 193; 50. 81 u. 637; 60. 489.

Unterhalb der Gicht	Nr. I		Nr. II	
	CO_2	CO	CO_2	CO
5 Meter	2,22	34,08	2,25	33,31
6 „	0,67	35,11	0,73	34,84
12 „	1,09	34,96	1,00	35,08
16 „	1,51	35,24	—	—
20 „	0,50	35,92	0,49	36,03
21,5 „	0,00	36,63	0,00	37,60
An den Düsen	0,81	37,70	0,73	37,86

Ein Eisenerzer Holzkohlen-Hohofen von 15,95 Meter Höhe und 101 Kubikmeter Inhalt ergab dagegen im Durchschnitt von 2 Beobachtungen:

3,4 Meter unterhalb der Gicht . .	16,39 CO_2	13,11 CO
5,2 „ „ „ „ . .	17,80	10,89
7,0 „ „ „ „ . .	9,60	21,59
8,2 „ „ „ „ . .	2,68	30,66
10,4 „ „ „ „ . .	11,60	20,06

Verschiedene Flugstaubproben [1]) hatten folgende Zusammensetzung:

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	MnO	ZnO	PbO	SiO_2	Al_2O_3	S	ZnS
Gleiwitzer Hütte . .	12,28	12,58	6,15	5,87	9,50	0,31	25,51	13,73	17,72	3,94	0,24	—
Tarnowitzer Hütte .	—	—	—	—	—	—	35,65	10,64	15,55	4,21	—	—
Friedr. Wilhelmshütte	17,05	9,53	25,95	2,31	0,91	0,37	1,30	—	24,05	10,9	1,71	—
Cleveland	—	4,70	12,30	5,03	14,22	—	10,48	—	22,60	8,20	0,17	13,70

Hohofen-schlacken. Neben dem Roheisen ist quantitativ das wichtigste Produkt des Hohofens die Schlacke (Hohofenschlacke) [2]), deren Beschaffenheit für das geübte Auge des Technikers ein wichtiges Merkmal für den Gang des Ofens ist. Sie soll in einem ununterbrochenen Strome fliessen, eine zähe Beschaffenheit haben, beim Erstarren eine helle Farbe zeigen und nach dem Erstarren glasig oder steinig sein. Ihre Zusammensetzung ist natürlich sehr verschieden, z. B.:

	Schottische Körnig	Schottische Glasig	Holzkohlen	Steyersche
Kieselsäure . . .	57,95	52,71	43,33	45,73
Thonerde	21,96	21,44	17,28	5,58
Kalk	16,24	19,13	31,57	21,74
Magnesia	0,43	3,70	Spur	7,84
Calcium	1,67	1,12	—	—
Schwefel	1,33	0,90	—	0,11
Manganoxydul . .	0,37	0,64	2,41	7,53
Eisenoxydul . . .	0,05	0,36	4,64	7,33

Man verwendet einen Theil davon zur Fabrikation von künstlichen Steinen, als Wegbaumaterial, zur Bereitung von Cement, zu Schlackenwolle, zu Flaschenglas und zur Emaillirung, als Düngematerial und zur Darstellung von Thonerdepräparaten. In neuerer Zeit hat man auch den Phosphorsäuregehalt der Schlacken, in denen sich neben den Thonerde-, Eisen- und Kaliumsilicaten der Phosphor in Form von Calciumphosphat findet, zu verwerthen gesucht. Ungeachtet dieser Verwendungen bleibt doch der grösste Theil der Hohofenschlacken unverwerthet und bildet in der Nähe der Hüttenwerke grosse Halden, welche die Ausdehnung der Werke behindern und in den meisten Fällen eine höchst unwirthschaftliche Benutzung des Grund und Bodens bilden.

Roheisen oder Gusseisen. Das Hauptprodukt des Reductionsprocesses der Eisenerze und der Einwirkung hoher Temperatur, des Kohlenstoffs und des Gebläsestromes im Hohofen heisst das Roheisen oder Gusseisen. Dasselbe besteht aus Eisen,

1) J. 1876. 40; 1877. 27; 1879. 20; 1880. 24; 1883. 85; 1884. 8 u. 28.
2) J. 1881. 14 u. 25; 1882. 34; 1883. 49; 1884. 33 u. 92.

Kohlenstoff (als Graphit und in Form von Eisencarburet), Silicium, Schwefel, Phosphor, Arsen, Aluminium, Mangan u. s. w. Von dem Kohlenstoffgehalte ist die Farbe und die Beschaffenheit des Roheisens abhängig. In früherer Zeit gab man sich der irrigen Meinung hin, dass die mehr oder weniger dunkle Farbe des Roheisens von einem grösseren oder geringeren Kohlenstoffgehalte abhängig sei, so dass die dunkelste Sorte die grösste Menge und die hellste die geringste Menge Kohlenstoff enthielte. Gegenwärtig aber weiss man, dass nicht die Menge, sondern vielmehr die verschiedene Art und Weise, wie der Kohlenstoff (und das ihm analoge Silicium) im Roheisen vorkommt, die Beschaffenheit desselben bedingt, dass ein Theil des Kohlenstoffs und Siliciums mit dem Eisen chemisch verbunden sei, während der grösste Theil des Kohlenstoffs und des Siliciums dem Eisen nur mechanisch in Form von Graphit (Kohlenstoffgraphit und Siliciumgraphit) beigemengt ist. Untersuchungen von Fremy u. A. suchten nachzuweisen, dass das Roheisen öfters stickstoffhaltig sei und der Stickstoff mit die Eigenschaften des Roheisens bedinge, während Caron, Gruner und Rammelsberg dieser Ansicht entschieden entgegentreten. Man unterscheidet weisses und graues Roheisen.

Weisses Roheisen. Das weisse Roheisen ist charakterisirt durch silberweisse Farbe, Härte, Sprödigkeit, starken Glanz und grösseres specifisches Gewicht. Letzteres beträgt 7,58 bis 7,68. Zuweilen lassen sich in demselben Prismen erkennen, Spiegeleisen (Spiegelfloss, Hartfloss, Spangeleisen, Rohstahleisen), welche Eisensorte vorzüglich aus manganhaltigen Spatheisensteinen erzeugt wird, und sich, wenn man von dem nie fehlenden Mangangehalte absieht, als eine Verbindung von CFe_6 oder genauer Fe_6C + Fe_8C (mit 5,93 Proc. C) betrachten lässt. Wird das Gefüge des weissen Roheisens strahlig-faserig und geht die Farbe desselben ins bläulichgraue über, so heisst die Abart blumiges Floss (Weissstrahl). Wenn die weisse Farbe noch mehr verschwindet und die Bruchflächen anfangen zackig zu werden, so erhält man eine zwischen dem weissen und grauen Roheisen in der Mitte stehende Abart das luckige Floss. Das gemeine weisse Roheisen (körniges Weisseisen, weisses gares Eisen, gekraustes Floss) enthält neben Mangan (bis zu 1 Proc.) 2 bis 3 Proc. gebundenen Kohlenstoff, 0,2 bis 0,5 Proc. Graphit. Die kohlenstoffärmsten Abarten des weissen Roheisens bilden Uebergänge zu kohlenstoffreichem Stahl.

Bei der Erzeugung des Spiegeleisens spielt das Mangan eine grosse Rolle. Das in der Erzbeschickung enthaltene Manganoxydul wird zum Theil verschlackt und bildet eine leichtflüssige Schlacke, die bei niedriger Temperatur schmelzend die Entstehung von weissem Roheisen befördert und die Reduction schädlicher Stoffe verhindert, in Folge dessen wird das Eisen dichter und fester. Ein anderer Theil des Manganoxyduls der Beschickung geht als Mangancarburet in das Roheisen und befähigt dasselbe zur Aufnahme eines grösseren Quantums Kohlenstoff. Dadurch bildet sich ein Spiegeleisen, welches mitunter mehr als 5 Proc. Kohlenstoff und 4, 6, ja selbst 15 und mehr Proc. Mangan enthält. Bei der Erzeugung von Stahl aus manganreichem Spiegeleisen bewahrt das Mangan den Kohlenstoff vor zu schneller Verbrennung, indem sich das Mangan früher oxydirt wie der Kohlenstoff, und seinen Kohlenstoff an das Eisen abgibt, wodurch das Frischen verlangsamt wird (vgl. S. 47).

Graues Roheisen. Das graue Roheisen ist von hellgrauer bis dunkelschwarzgrauer Farbe, körnigem bis feinschuppigem Gefüge. Das Eigengewicht desselben ist im Mittel = 7,0, also weit geringer als das des weissen Roheisens. Es ist weniger hart als letzteres. — Wenn in einem Stücke beide Roheisensorten, entweder in besonderen Lagen oder das eine in die Masse des andern zerstreut vorkommen, so heisst ein solches Eisen halbirtes Roheisen oder Forelleneisen. Es dient vorzüglich zu Gusswaaren. Der chemische Unterschied zwischen weissem und grauem Roheisen liegt darin, dass ersteres nur chemisch gebundenen Kohlenstoff (4 bis 5 Proc.), letzteres wenig gebundenen Kohlenstoff (0,5 bis 2 Proc.), aber viel mechanisch beigemengten (1,3 bis

3,7 Proc.) enthält. Das weisse Roheisen, welches am meisten Kohlenstoff enthält, schmilzt am leichtesten; graues Roheisen ist viel dünnflüssiger als das weisse. Das graue Roheisen geht beim Erhitzen plötzlich aus dem festen in den flüssigen Zustand über, während die weissen Eisensorten, mit Ausnahme des Spiegeleisens, welches sich dem grauen Roheisen ähnlich verhält, beim Schmelzen einen längere Zeit andauernden Zustand teigiger Beschaffenheit durchlaufen. Geschmiedet kann das Roheisen nicht werden, da es in der Glühhitze zwar so weich und mürbe wird, dass es mit einer gewöhnlichen Holzsäge leicht geschnitten werden kann, unter dem Hammer aber auseinander fliegt. Durch Erhitzen mit Eisenoxyd wird es aber schmiedbar (schmiedbarer Guss). Wegen der dünnflüssigen Beschaffenheit wird das graue Roheisen vorzüglich zu Gusswaaren angewendet (Giessereiroheisen), es füllt die Formen mit grosser Schärfe und Reinheit aus, während weisses Roheisen mit stumpfen Ecken und concaver Oberfläche erstarrt. Das graue Roheisen ist ferner hinlänglich weich, um gefeilt, gehobelt, gebohrt und gedreht werden zu können; das weisse Roheisen ist dagegen so hart, dass es jeder mechanischen Verarbeitung widersteht. Wird geschmolzenes graues Roheisen rasch abgekühlt, so geht es in weisses Roheisen über. Lässt man dagegen bei starker Hitze geschmolzenes weisses Roheisen langsam abkühlen, so verwandelt es sich in graues Roheisen. Das weisse (namentlich manganhaltige) Roheisen passt besonders zur Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl (Bessemerstahl) durch den Frischprocess und führt daher den Namen Frischereiroheisen.

Auf die Beschaffenheit des aus dem Hohofen erhaltenen Roheisens ist nicht nur die Beschickung, sondern auch hauptsächlich die Temperatur des Ofens und die Art des Hohofenbetriebes überhaupt von grösstem Einflusse. Es scheint, als ob sich im Hohofen bei jeder Beschickung zuerst stets weisses Roheisen bildet und dass dieses erst bei sehr gesteigerter Temperatur in graues Roheisen überzugehen vermag. Findet die Reduction bei einem richtigen Verhältniss zwischen Erz, Zuschlag und Brennmaterial statt, so wird der Gang des Hohofens ein garer (Gargang) genannt. Man erhält dadurch ein Roheisen mit gehörigem Kohlenstoffgehalt, vorherrschend weisses Roheisen. Die Schlacke ist bei diesem Gange niemals dunkel gefärbt, weil sie nur wenig Eisenoxydul enthält. Wenn in Folge von vorherrschendem Erze, also von mangelndem Brennmaterial, die Temperatur, welche zur vollständigen Kohlung des Eisens erforderlich ist, nicht erreicht wird, so findet nicht selten nur unvollständige Reduction statt, indem eine grosse Menge von Eisenoxydul in die Schlacke geht und derselben eine dunkle Farbe ertheilt. Der Gang des Ofens wird in diesem Falle ein übersetzter oder scharfer Rohgang genannt. Durch überwiegendes Brennmaterial, wodurch die Hitze im Hohofen zu sehr gesteigert wird, wird ein heisser, hitziger oder übergarer Gang des Hohofens hervorgebracht und graues Roheisen gebildet.

Bei der Untersuchung von Eisen und Stahl geschieht die Bestimmung des Kohlenstoffes[1]) durch Erhitzen der Probe im Sauerstoffstrome und Wiegen der Kohlensäure, minder genau colorimetrisch. Auf die Bestimmungen von Silicium[2]), Phosphor[3]), Schwefel[4]), Mangan[5]), Wolfram, Titan u. s. w.[6]) und die mikroskopische Untersuchung[7]) sei verwiesen.

Die Resultate der chemischen Untersuchung einiger Roheisensorten mögen die Zusammensetzung des Roheisens im Allgemeinen veranschaulichen[8]).

1) J. 1880. 16, 18 u. 62; 1881. 7; 1882. 10. 13 u. 30; 1883. 7; 1884. 11.
2) J. 1880. 16; 1883. 13 u. 25; 1884. 12 u. 24.
3) J. 1880. 16; 1881. 11; 1882. 11; 1883. 14 u. 20; 1884. 12.
4) J. 1882. 11 u. 13; 1883. 14 u. 23.
5) J. 1882. 11; 1883. 14 u. 19; 1884. 18, 23 u. 141.
6) J. 1880. 62; 1881. 6; 1882. 9, 14 u. 18; 1883. 26 u. 46; 1884. 8 u. 20.
7) J. 1882. 4; 1883. 27.
8) J. 1880. 19; 1882. 16; 1884. 7 u. 84.

	a.	b.	c.
Graphit	2,171	3,156	6,05
Chemisch gebundener Kohlenstoff	0,086	1,347	
Phosphor	0,459	0,842	6,37
Schwefel	0,036	1,267	0,06
Silicium	3,265	2,721	2,41
Mangan	0,388	2,401	6,28
Aluminium	0,028	—	0,08
Chrom	0,027	—	—
Vanadin	0,012	—	—
Kupfer	0,009	—	—
Arsen	0,015	—	—
Antimon	0,011	—	—
Kobalt, Nickel	0,035	—	—
Zink	Spur	—	—
Calcium	0,072	—	0,46
Magnesium	0,100	—	0,25
Titan	0,024	—	—

	d.	e.	f.
Kohlenstoff	4,323	4,166	4,02
Schwefel	0,014	0,035	—
Phosphor	0,059	0,090	0,19
Silicium	0,997	0,584	0,99
Mangan	10,707	5,920	11,67
Kobalt	Spur	Spur	—
Nickel	0,016	Spur	—
Zink	—	—	—
Kupfer	0,066	0,046	—
Blei	—	—	—
Kalium	0,063	—	—
Aluminium	0,077	0,068	—
Calcium	0,091	Spur	—
Magnesium	0,045	0,058	—
Titan	0,006	—	—
Arsen	0,007	0,032	—
Antimon	0,004	0,026	—
Zinn	—		—
Stickstoff	0,014	—	—
Sauerstoff in Schlacke	0,665	—	—

a. Schwarzes Roheisen nach Fresenius. b. Sehr graues Roheisen von Gartsherrie. c. Graues Roheisen aus Wiesenerzen zu Helbo in Helsingland, bei Holzkohlen. d. Spiegeleisen von Lohe nach Fresenius. e. Spiegeleisen von St. Louis. f. Spiegeleisen der New-Jersey-Zink-Gesellschaft.

Die Analysen von Gleiwitzer Koks-Roheisen haben nachfolgende Resultate ergeben:

	C	Si	S	P	Mn
spiegeliges Roheisen	3,35	0,317	0,03	1,29	3,60
weisses „	5,49	0,80	0,01	0,28	3,73
feinkörniges „	3,20	1,21	0,114	0,81	1,70
grobkörniges „	4,38	2,02	0,118	0,90	1,65

Weisses Roheisen vom Probstei-Eisenwerke *Jaszo* in Ungarn (I), halbirtes Roheisen von der Gräflich Donnersmarck'schen Verwaltung zu St. Gertraud in Kärnten (II), weisses Holzkohlenroheisen aus Hieflau (III) und graues Holzkohlenroheisen aus Hieflau (IV) hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Kohlenstoff, chemisch gebunden	2,454	2,910	3,540	0,468
Graphit	—	0,790	—	3,250
Silicium	0,400	1,073	0,191	1,345
Phosphor	0,162	0,130	0,063	0,071
Schwefel	0,154	0,045	0,046	0,015
Antimon	—	0,020	—	—
Kupfer	0,245	Spur	Spur	Spur
Mangan	0,853	2,318	1,302	3,470
Eisen aus dem Abgange	95,732	92,714	94,858	91,381
	100,000	100,000	100,000	100,000

Eisengiesserei.

Eisengiesserei, Umschmelzen des Roheisens.

Zur Herstellung der Eisengusswaaren verwendet man meist ein schwach halbirtes graues Roheisen, welches sich durch grosse Dichtigkeit, Festigkeit, scharfes Ausfüllen der Form und hinreichende Weichheit zur mechanischen Bearbeitung auszeichnet. Obgleich das Giessen direkt aus dem Hohofen (Hohofenguss) geschehen kann, zieht man es doch häufig vor, die Flossen oder Gänze umzuschmelzen (Umschmelzebetrieb), dies geschieht entweder in Tiegeln, in Schachtöfen oder in Herdflammenöfen. Tiegel (von Graphit oder feuerbeständigem Thon) wendet man nur

Schacht- oder Kupolofen. zum Giessen kleiner Gegenstände an. Am häufigsten findet der Schacht- oder Kupolofen Anwendung; Fig. 3 und 4 zeigen einen solchen alten Ofen; er besteht aus einem cylindrischen Schachtofen von 2,5 bis 3,5 Meter Höhe, in welchem man durch die Gicht das Roheisen und das Brennmaterial (Holzkohlen oder Koks) schichtweise in den Schacht *A* einträgt; die Oeffnungen *c* und *d* dienen zur Einführung der Düsen des Gebläses. Die nach der Rinne *B* führende Oeffnung ist während des Schmelzens verschlossen; wenn das geschmolzene Eisen die Oeffnung *a* erreicht, wird dieselbe vermittels Thon verschlossen und die zuerst in *a* befindliche Düse in die Oeffnung *d* gelegt. Das geschmolzene Eisen wird entweder in die Form unmittelbar geleitet, oder in eiserne, mit Thon überstrichene Giesspfannen gelassen und nach der Form hingetragen. Auch hierbei hat die Benutzung von heisser Gebläseluft bedeutende Ersparniss an Brennmaterial zur Folge gehabt[1]).

Fig. 3.

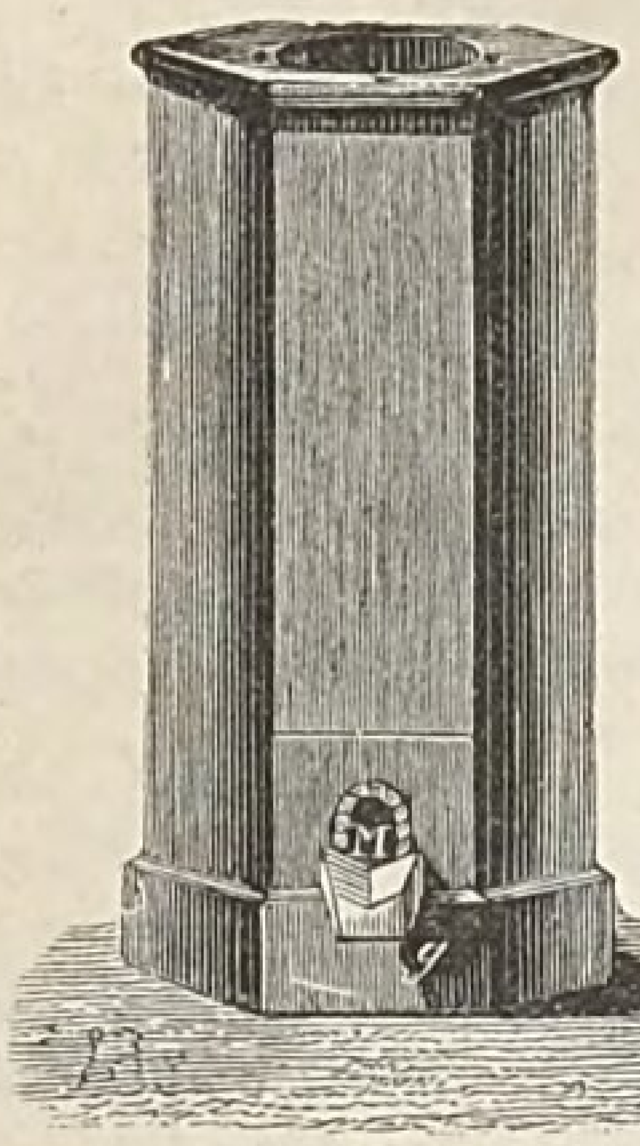
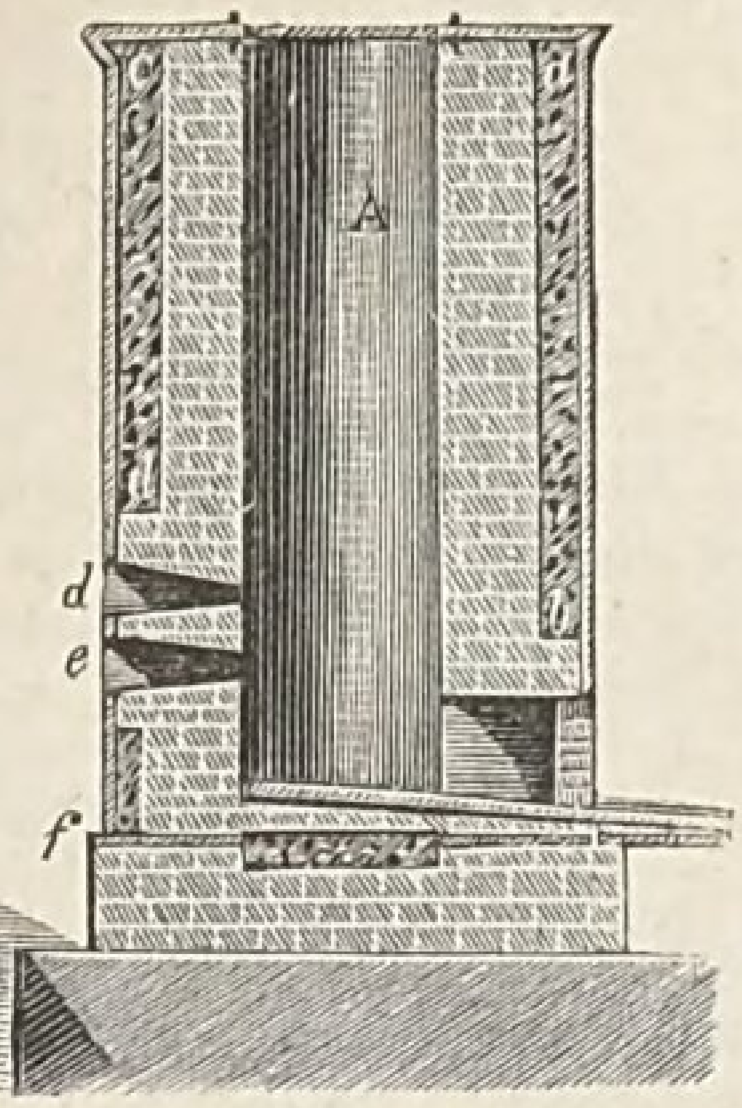


Fig. 4.



In dem verbesserten Kupolofen von H. Krigar wird der Wind statt durch Düsen durch gewölbte grosse Windkanäle dem Ofen zugeführt. Ausserdem sind Kupolöfen von Ireland, von Schmahel und Mac Kensie construirt worden, welcher letztere besonders in den Vereinigten Staaten Anwendung findet.

F. Fischer[2]) zeigte, dass das Verhältniss $CO_2 : CO$ in den Gichtgasen der Kupolöfen jetzt 2 bis 3 beträgt, während es früher etwa 0,8 war; der Koksverbrauch für 100 Kilogr. Eisen ist dem entsprechend von 20 auf 7 Kilogr. ermässigt. Schwefel entweicht theils mit den Gichtgasen, theils geht er in Schlacke, wie nachfolgende Schlackenanalysen zeigen:

	Schlacken aus früherer Zeit	Schlacken aus Hannoverschen Kupolöfen			von Spiegeleisen	Schlacken von Eisen für den basischen Process bestimmt		
SiO_2 .	60,05	56,04	55,01	50,48	36,56	37,05	42,08	52,96
Al_2O_3 .	18,00	11,55	11,61	10,68	11,57	11,08	10,81	12,80
Fe_2O_3 .	—	—	—	—	—	—	0,85	1,25
FeO .	4,61	15,34	14,91	20,98	0,78	1,59	6,28	4,36
MnO .	8,29	4,02	1,06	4,01	19,80	14,09	5,66	4,31
CaO .	6,29	9,74	15,05	9,85	28,97	29,64	29,50	19,63
MgO .	0,25	0,51	0,49	0,84	1,92	0,79	3,65	2,12
Ca .	0,41	0,21	0,28	0,22	—	1,98	—	0,47
S .	0,33	0,17	0,22	0,18	0,40	1,58	0,48	
P_2O_5 .	—	—	—	—	0,04	0,10	1,00	0,11
SO_3 .	—	—	—	—	0,05	—	0,04	0,40

Die Veränderung, welche Eisen beim Umschmelzen im Kupolofen erleidet untersuchte namentlich Ledebur[3]):

	C	Si	Mn	Cu	P
Roheisen	4,173	1,528	2,084	0,079	0,331
Nach 1mal. Schmelzen	3,586	1,447	1,599	0,150	—
„ 2mal. „	3,860	1,370	1,399	0,080	—
„ 3mal. „	3,763	1,378	1,038	0,079	—
„ 4mal. „	3,686	1,334	0,736	0,079	0,475

Rollet erhielt beim Niederschmelzen mit Kalk und Flussspath:

1) Vgl. J. 1881. 29; 1882. 92; 1883. 90 u. 94; 1884. 94.
2) J. 1879. 72; 1883. 94; 1884. 140; vgl. Stahl und Eisen 1885 S. 126.
3) Vgl. A. Ledebur, Die Verarbeitung der Metalle auf mechanischem Wege, 1877 S. 264 und Dürre, Handbuch des Eisengiessereibetriebes 1875.

	I.		II.		III.	
	vor der Schmelzung	nach der Schmelzung	vor der Schmelzung	nach der Schmelzung	vor der Schmelzung	nach der Schmelzung
Kohlenstoff . .	3,500	3,500	2,900	3,088	2,550	2,800
Silicium . . .	0,900	0,380	0,655	0,060	0,450	0,120
Mangan . . .	1,300	0,815	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Schwefel . . .	0,220	0,015	0,375	0,015	0,520	0,040
Phosphor . . .	0,070	0,058	0,350	0,068	1,950	0,415

Flammenofen. Das Umschmelzen des Roheisens in Herdflammenöfen endlich geht in einem gewöhnlichen Flammenofen auf die Weise vor sich, dass man das Eisen auf dem mit Sand bedeckten Schmelzherde, welcher in der Richtung seiner Länge etwas geneigt ist und an dessen tieferliegenden schmalen Seiten das während des Schmelzens mit einem Thonpfropfen verschlossen gehaltene Stichloch zum Abstechen des geschmolzenen Eisens befindlich ist, schmelzen lässt und dann absticht. Auf dem Feuerherde befindet sich Steinkohlenfeuer, dessen Flamme über eine niedrige Scheidewand (die Feuerbrücke) hinweg über den Schmelzherd zieht, denselben in seiner ganzen Längenausdehnung bestreicht und endlich in einen Schornstein tritt.

Förmerei. Ein wesentlicher und schwieriger Theil der Eisengiesserei besteht in der Herstellung der Gussformen. Je nach den Materialien, aus denen die Formen bestehen, unterscheidet man 1) Sandguss in Formen aus Sand, welcher so fein sein muss, dass die feinsten Gegenstände sich darin abdrücken lassen, und so zusammenhaften, dass die schärfsten Kanten stehen bleiben; er enthält so viel Thon, dass er sich beim Befeuchten mit Wasser ballt; er wird vorher durch einen Zusatz von Kohlenstaub locker gemacht, damit die Wasserdämpfe, die bei der Berührung des heissen Gusseisens mit dem feuchten Sand sich bilden, leicht entweichen können. Bei Gegenständen, die auf der einen Seite eben sind, wie Gitter, Platten, Räder u. dgl., wendet man den Herdguss an, d. h. man giesst auf einem Theile der Hüttensohle, der mit Formsand bedeckt ist; in diesem Formsand ist das Modell so eingedrückt, dass dessen Oberfläche horizontal ist. Zu zusammengesetzteren Gusswaaren, z. B. zu Töpfen, wendet man den Kastenguss an. Die Sandformen werden vor dem Eingiessen des Eisens nicht getrocknet; 2) der Masseguss in Formen aus Sand und Lehm, wobei die Formen vor dem Giessen sorgfältig getrocknet werden müssen; 3) der Lehmguss in Formen aus Lehm, der gesiebt, angefeuchtet und, um das Reissen beim Trocknen zu verhüten, mit Pferdemist durchknetet ist; 4) der Schalen-, Coquillen- oder Hartguss in gusseiserne Formen. Letzterer findet gegenwärtig häufig Anwendung, so z. B. zu Hartwalzen zum Ausstrecken des Blechs, die eine grosse Härte besitzen müssen, und für Eisenbahnwagenräder, Hartgussherzstücke, Locomotivkolben, Hartgussglocken, Hartgussweichen, Hartgussplatten (Panzerplatten), Hartgussprojectile u. s. w. Er gründet sich auf die Eigenschaft des grauen Roheisens im geschmolzenen Zustand durch schnelle Abkühlung rasch zum Erstarren gebracht, in hartes weisses Roheisen überzugehen. Giesst man daher das Roheisen in gusseiserne Formen (Coquillen), welche die Wärme schnell ableiten, so wird die äussere Schicht in Folge der schnellen Abkühlung weiss und hart. So kann man Walzen giessen, die an der Oberfläche sehr hart und doch, weil sie im Innern aus grauem Roheisen bestehen, nicht spröde und zerbrechlich sind. Die absolute Festigkeit des Hartgusses ist der des Schmiedeeisens gleich, während seine rückwirkende Festigkeit der des gehärteten Gussstahls nicht nur nicht nachsteht, sondern sogar in Beziehung auf Widerstandsfähigkeit dieselbe weitaus übertrifft.

Adouciren. Tempern. Nach dem Gusse werden die Gusswaaren durch mechanische Bearbeitung vollendet, es werden z. B. die Giessnähte abgehauen, der eingebrannte Sand von der Oberfläche abgelöst u. s. w. Oft müssen die Eisengüsse ausgebohrt (wie Kanonen), oder (wie Maschinentheile) abgedreht, ciselirt, gehobelt, gefräst, gedreht und geschliffen werden. Da dieselben nun durch schnelles Erkalten auf der Oberfläche oft solche Härte und Sprödigkeit besitzen, als wären sie aus weissem Roheisen gegossen und dadurch nicht mit Feilen, Meisseln u. dgl. bearbeitet werden können, so sucht man solchen Eisengüssen durch das Adouciren (Tempern, Anlassen) die nöthige Weichheit zu ertheilen. Das Adouciren besteht wesentlich in anhaltendem starken Glühen der Gussstücke in einer Einhüllung und sehr langsamem Erkalten. Das Adouciren geschieht entweder auf physikalischem oder auf chemischen Wege. Im ersteren Falle, in welchem keine chemische Veränderung eintritt und das Harteisen nur durch Anderslagerung der Moleküle in weiches Eisen übergeht, überzieht man die Gegenstände mit Lehm und

glüht sie zwischen Kohlen aus, oder man glüht sie einfach unter trocknem Kiessand, oder in mit Kohlenstaub angefüllten Kapseln bei nicht anhaltender Rothglühhitze. Sollen die Gusswaaren durch das Adouciren zugleich eine gewisse Festigkeit erhalten, welche dem Stahl und Stabeisen eigenthümlich ist, so muss die Einhüllung und länger anhaltende Hitze chemisch, d. h. entkohlend einwirken. Als Hülle benutzt man ein Cementirpulver aus Kohle, Knochenasche, Eisenhammerschlag, rothem Eisenoxyd, Braunstein oder Zinkoxyd. Gleichmässig und durch die ganze Masse hindurch entkohlten Eisenguss nennt man hämmerbaren, schmiedbaren Eisenguss *(fonte malléable)*. Auf diese Weise stellt man etwa seit 1845 unzählige kleine Gegenstände aus Gusseisen dar, die man früher zu schmieden pflegte, wie z. B. Schlüssel, Lichtputzen, Schnallen, kleine Maschinentheile u. s. w. Durch Einsatzhärtung (siehe bei Stahl) lassen sich diese Gegenstände oberflächlich verstählen, so macht man jetzt z. B. gegossene Scheeren und Messer (selbst Rasirmesser), die sich von den stählernen kaum unterscheiden lassen. Man überzieht die gegossenen Gegenstände häufig mit einem Firniss von Steinkohlentheer und Graphit oder Leinölfirniss und Kienruss, oder bronzirt oder brünirt dieselben.

Emailliren von eisernen Geschirren. Die eisernen Kochgeschirre werden besonders in jenen Eisenwerken erzeugt, in welchen die Roheisenerzeugung auf die phosphorreichen Rasenerze angewiesen ist. Um diese Geschirre gegen das Rosten und den Einfluss schwacher Säuren zu schützen, pflegt man sie auf der inneren Seite zu glasiren (emailliren), indem man die Fläche durch verdünnte Schwefelsäure von Oxyd befreit, einen aus Borax, Quarz, Feldspath, Thon und Wasser bestehenden Brei in dem Gefässe umherschwenkt, auf den feuchten Ueberzug ein feines Pulver von Feldspath, Soda, Borax und Zinnoxyd streut und darauf die Geschirre in einer Muffel bis zum Schmelzen der Glasmasse erhitzt[1]).

β) Schmiede- oder Stabeisen.

Stabeisen oder Frischeisen. In älteren Zeiten und auch gegenwärtig noch zuweilen, brachte man, wie bereits Seite 13 angeführt, das Stabeisen direkt aus den Erzen aus, indem man dieselben auf einem Herde mit Kohlen unter Mitwirkung eines Gebläses reducirte und den erhaltenen Klumpen von reducirtem Eisen sofort ausschmiedete. Gegenwärtig hat man diese wenig ergiebige Gewinnungsart (Luppenfrischerei oder Rennarbeit) verlassen und stellt zuerst Roheisen und aus diesem das Stabeisen dar. Derjenige Process, durch welchen das Roheisen in Stabeisen oder Frischeisen verwandelt wird, der Frischprocess, beruht der Hauptsache nach auf der Entfernung der grössten Menge des Kohlenstoffs und der übrigen fremden Stoffe des Roheisens, namentlich des Siliciums, durch Oxydation. Man verwendet zum Frischen nur weisses Roheisen, und zwar möglichst kohlenstoffarmes, weil es vor dem Schmelzen erweicht, lange dünnflüssig bleibt und daher den oxydirenden Mitteln eine grössere Oberfläche darbietet; auch verbrennt der chemisch gebundene Kohlenstoff des weissen Roheisens leichter als der Graphit des grauen Roheisens. Der Frischprocess oder das Frischen geht vor sich: 1) auf Herden (Herdfrischung oder deutscher Frischprocess), 2) in Flammenöfen (Puddelprocess oder englischer Frischprocess), oder 3) durch Einblasen von Luft in das geschmolzene Roheisen von unten nach aufwärts (Windfrischen, Bessemern).

Herdfrischung. Bei dem Frischprocess wird das weisse Roheisen (oder, wenn graues Roheisen, vorher gefeintes und dadurch in die weisse Abart — Feineisen, Feinmetall — übergeführtes Roheisen) in Platten von 1 bis 1,3 Meter Länge, 27 Centim. Breite und 4 bis 9 Centim. Stärke in dem vertieften, vierseitigen Feuerraum *a* des Herdes *b* (Fig. 5) so eingeschmolzen, dass das schmelzende Roheisen erst im flüssigen Zustande dem Winde des Gebläses ausgesetzt ist. Diese Vertiefung ist mit eisernen Platten ausgelegt und erhält durch die Düse c die nöthige Gebläseluft zuge-

1) Die Giesserei in Lauchhammer (Prov. Sachsen) stellte 1874 500,000 Stück glasirter Geschirre her. Vgl. J. 1880. 50.

führt. Zuerst füllt man den Feuerraum mit glühenden Holzkohlen, lässt das Gebläse an und bringt das Roheisen in Gänzen auf den Herd *b*, das in dem Maasse in die Herdvertiefung geschoben wird, als es an der vorderen Seite abschmilzt. Durch die Gebläseluft wird fortwährend Kohlenstoff aus dem Roheisen zu Kohlensäure verbrannt und das Roheisen entkohlt. Der den Gänzen anhängende Sand, die durch Oxydation des Siliciums des Roheisens entstandene, sowie die durch die Holzkohlenasche in die Masse gelangte Kieselerde kommen ebenfalls bei dem Frischen in Betracht; diese Körper verbinden sich nämlich mit dem gleichzeitig entstehenden Eisenoxydul zu Bisilicat $FeSiO_3$, zu der sogenannten Rohschlacke (in 100 Th. 68,84 Eisenoxydul und 31,16 Kieselsäure), welche über dem geschmolzenen Eisen steht und während des Einschmelzens

Fig. 5.

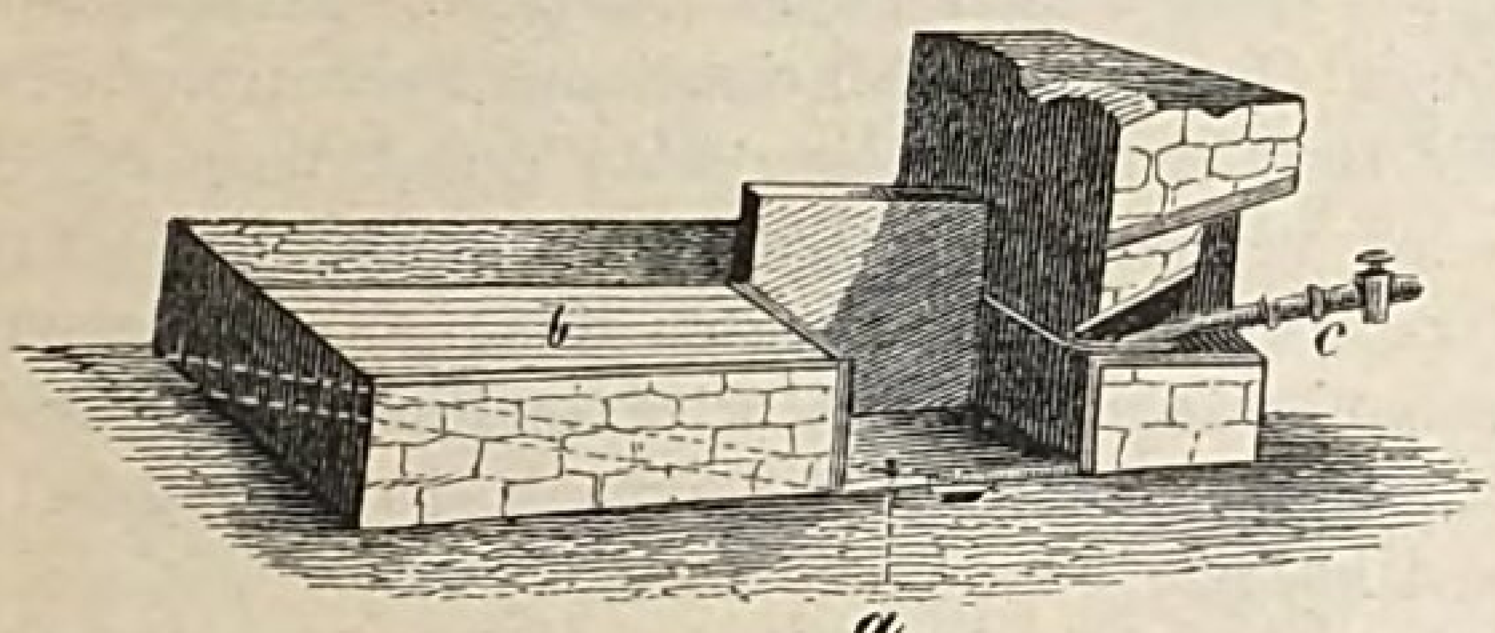
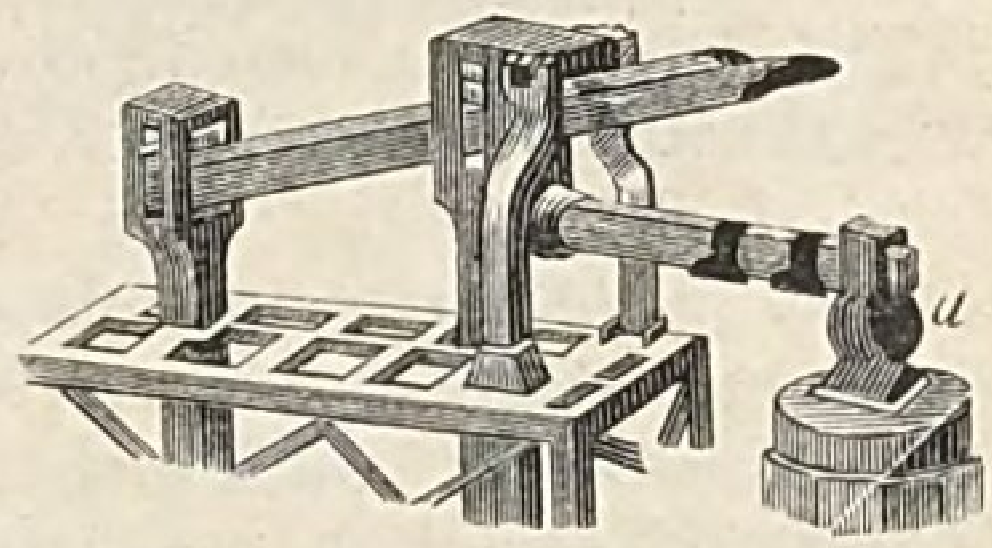


Fig. 6.



von Zeit zu Zeit abgelassen wird, ohne das Eisen jedoch gänzlich von der Schlacke zu entblössen. Diese Schlacke, die durch Dünnflüssigkeit, schnelles Erstarren und das Bestreben zu krystallisiren von der Garschlacke sich unterscheidet, wird zu der nächsten Schmelzung mit Eisenhammerschlag (Oxydul-Oxyd) gemengt gegeben, um die Entkohlung des Eisens zu bewirken. Wenn man nämlich Roheisen (Kohleneisen) mit Eisenoxyduloxyd und Ferrobisilicat glüht, so gibt das Eisenoxyduloxyd an den Kohlenstoff des Roheisens Sauerstoff ab, und es bilden sich Kohlenoxyd und Stabeisen. Bei der Frischung werden auch alle anderen in dem Roheisen enthaltenen Stoffe wie Aluminium, Phosphor, Mangan u. s. w., als Thonerde, Phosphorsäure, Manganoxydul in die Schlacke getrieben. — Nach dem Einschmelzen des Eisens werden die Schlacken abgelassen und die Eisenstücken unter häufigem Wenden dem Wind des Gebläses ausgesetzt; das Eisen wird, indem es immer mehr und mehr seinen Kohlenstoff verliert, dünnflüssiger und schmilzt ab. Dieser Process (das Rohaufbrechen) wird so lange fortgesetzt, bis das Eisen gar ist. Die sich nach dem Rohaufbrechen bildende Schlacke wird um so reicher an Eisenoxydul, je mehr sich das Eisen der Gare nähert, wodurch sie endlich zur Garschlacke (Ferrosingulosilicat Fe_2SiO_4, in 100 Th. 73,7 Eisenoxydul und 21,4 Kieselsäure) wird, welche ebenso wie die mit Hammerschlag versetzte Rohschlacke als Zusatz zur Beförderung der Entkohlung des Eisens benutzt wird. Die Garschlacke ist niemals krystallinisch, sondern stets dicht, von schwarzgrauer Farbe und von grösserem spec. Gewischt als die Rohschlacke. Nach dem Rohaufbrechen nimmt der Frischer das Garaufbrechen vor, welches darin besteht, die ganze Eisenmasse durch verstärkte Hitze halbflüssig zu machen, damit sich die Schlacke abscheide. Nach heendigtem Gareinschmelzen hebt man die gefrischte Eisenmasse (Deul, Luppe, Klump, Wolf) aus dem Feuer heraus und bringt sie noch glühend unter den Aufwerfhammer *a* (Fig. 6), welcher durch eine Welle und durch Daumen in Bewegung gesetzt wird. Durch die Schläge des Hammers werden alle Schlackentheile ausgepresst. Der Deul wird darauf in Stücke (Schirbel) zerschnitten und diese werden dann zu Stäben ausgeschmiedet. Aus 100 Theilen Roheisen erhält man im Durchschnitt 70 bis 75 Theile Stabeisen.

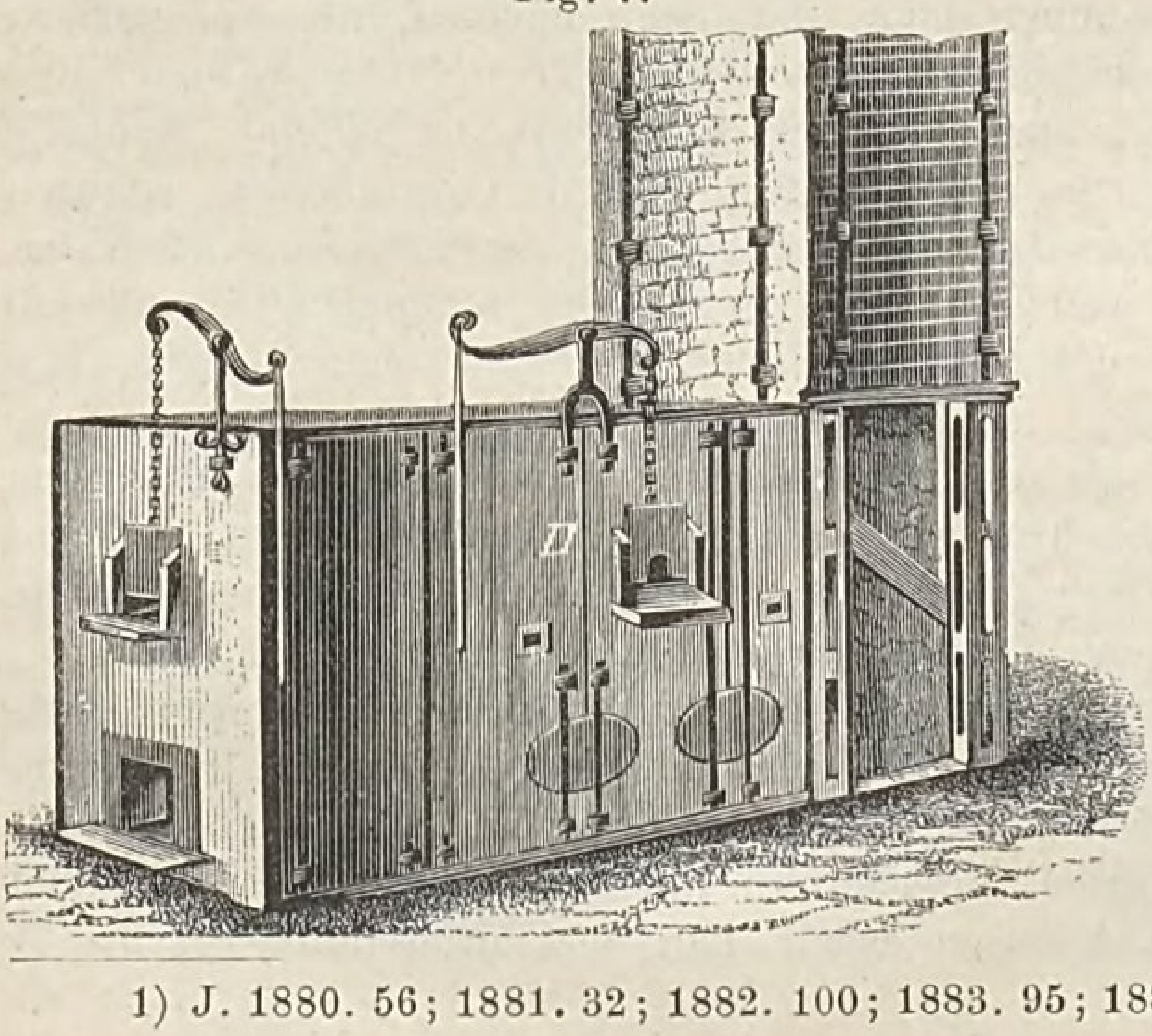
Schwedischer Frischprocess. Der schwedische Frischprocess (die Wallonenschmiede) unterscheidet sich von der deutschen Frischung dadurch, dass nur geringe Mengen des Eisens auf einmal in Arbeit kommen und dass man keine Schlacke zusetzt. Die Entkohlung geht nur durch den Sauerstoff der Luft vor sich. Dieses Verfahren erfordert viel Brennmaterial, auch oxydirt sich ein nicht unbedeutender Theil des Eisens; das enthaltene Eisen enthält aber keine Schlacke und ist daher dichter.

Puddelprocess. Der Puddelprocess[1]) (oder das Frischen im Flammenofen). In Ländern, in denen die Holzkohlen wegen ihres hohen Preises zum Frischen des Roheisens nicht angewendet werden können, benutzt man die Steinkohlen. Später wurde die Steinkohle anstatt der Holzkohle auch auf dem Continent beim Frischen angewendet, welche eine grössere Produktion ermöglicht, und obgleich die Qualität des so erhaltenen Eisens eine untergeordnete ist, doch auch ökonomisch sich als praktisch erweist. Da wegen des Schwefelgehaltes der Steinkohlen eine unmittelbare Berührung derselben mit dem Eisen vermieden werden muss, so wendet man zum Entkohlen des Roheisens Flammenöfen (Puddelöfen) an, auf deren Herde das Roheisen eingeschmolzen wird. Der Zutritt der entkohlend wirkenden Luft zum Roheisen wird durch mechanische Arbeit herbeigeführt. Diese Arbeit wird verrichtet entweder wie gewöhnlich durch Rühren *(puddling)* vermittels einer von der Hand bewegten Krücke, oder es wird die Rührvorrichtung durch Maschinen bewegt, oder es wird endlich das Rühren durch Drehung des Herdes ersetzt. Man unterscheidet demnach Handpuddeln, Maschinenpuddeln und Drehpuddeln.

Feinen. Als vorbereitende Arbeit für den Puddelprocess dient das Raffiniren (Feinen, Läutern) des Roheisens, wodurch die Qualität verbessert und der vorhandene freie Kohlenstoff in den gebundenen Zustand übergeführt wird. Das Raffiniren, wesentlich im Siliciumabscheidungsprocess, ist ein Umschmelzen des Roheisens auf einem Koksbette und unter Gebläsestrom. Ein graues Roheisen enthielt

	vor dem Raffiniren	nach dem Raffiniren
Kohlenstoff	2,5 Proc.	2,4 Proc.
Silicium	1,0	0,1
Schwefel	0,5	0,4
Phosphor	0,7	0,2
Mangan	0,2	0,05

Fig. 7.



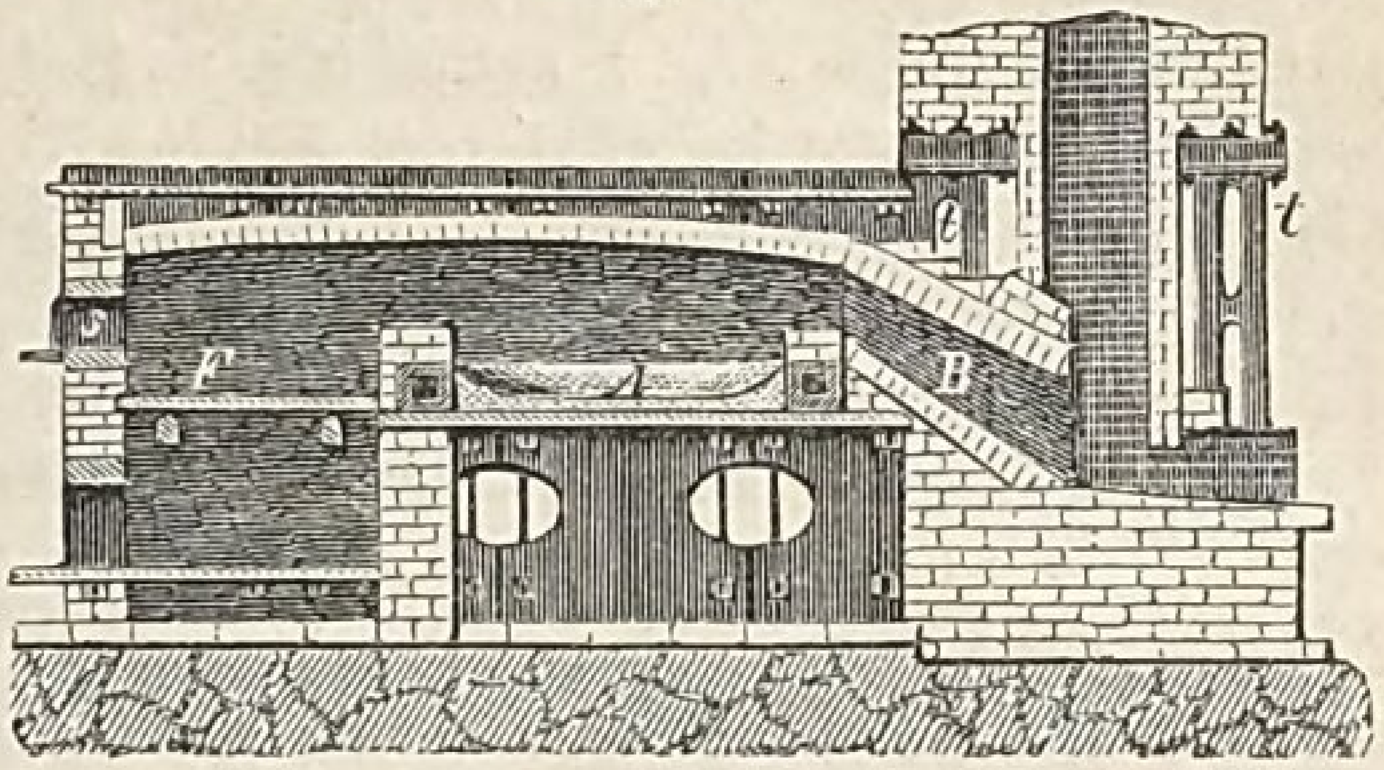
woraus hervorgeht, dass der Kohlengehalt durch das Raffiniren nicht verändert, wohl aber das Silicium zum grössten Theile entfernt wird; das gleiche gilt vom Phosphor und Schwefel, während das Mangan fast gänzlich als Silicat in die Schlacke geht.

Puddelofen. Handpuddeln. Fig. 7 zeigt einen Puddelofen in der Vorderansicht, Fig. 8 im Durchschnitt. Der Puddelherd *A* besteht aus einem viereckigen eisernen Kasten, in welchen atmosphärische Luft ungehindert durch den Rost *F* eintreten kann. Auf diesen Herd bringt man eine Decke von

1) J. 1880. 56; 1881. 32; 1882. 100; 1883. 95; 1884. 95 u. 107.

Frischschlacken, zu welchen man Hammerschlag gesetzt hat, und erhitzt die Masse, bis ihre Oberfläche weich geworden ist. Das zu entkohlende Roheisen (am besten weisses Roheisen) wird bis zum Erweichen erhitzt, sodann mittels einer Krücke über die Herdsohle des Ofens ausgebreitet und unter fortwährendem Erhitzen umgerührt (gepuddelt). Die Arbeitsöffnung D kann leicht geschlossen und geöffnet werden. Auf dem breiigen Eisen zeigen sich blaue Flämmchen von brennendem Kohlenoxydgase und das Eisen wird zäher und steifer. Der grösste Theil der beim Puddelprocess sich bildenden Schlacke fliesst vorn im Ofen von dem Eisen über die schiefe Ebene B ab, und wird von Zeit zu Zeit durch eine Oeffnung abgelassen. Nach beendigtem Puddeln vereinigt man das auf der Herdsohle ausgebreitete Eisen zu Bällen und befreit es unter dem Stirnhammer oder durch ein Quetschwerk von der Schlacke. Wo graues oder halbirtes Roheisen zum Puddeln angewendet werden muss, wird dasselbe, wie erwähnt, vor dem eigentlichen Puddeln durch das Raffiniren (Feinmachen) in weisses Roheisen, in Raffinir- oder Feineisen (Feinmetall) verwandelt. Man unterscheidet Puddeln auf Sehne und Puddeln auf Korn.

Fig. 8.



Beim Zuströmen von Luft bez. der sauerstoffhaltigen Feuergase [1]) zu dem auf dem Herde des Flammenofens eingeschmolzenen Roheisen bildet sich eine nicht unbedeutende Menge von Eisenoxyduloxyd, dessen Sauerstoff den Kohlenstoff des Roheisens in Gestalt von Kohlenoxydgas entfernt, welches in mit bläulicher Flamme verbrennenden Bläschen entweicht. Mit der fortschreitenden Entkohlung wird die Masse immer strengflüssiger und es bilden sich in ihrem Innern feste Stücke von Schmiedeeisen, deren Menge zunimmt und welche mit dem Rühreisen zusammengehäuft und lose aneinander geschweisst werden. Dadurch trennt sich das noch kohlehaltige Eisen und wird durch fortgesetztes Umrühren völlig entkohlt. In der Praxis ist jedoch dieser Process nicht so einfach, dies hat darin seinen Grund, dass es 1) nicht wohl möglich ist, alles Eisenoxydul-Oxyd mit dem Kohleeisen in Berührung zu bringen, weshalb leicht Oxyd in dem Eisen bleibt, wodurch der Zusammenhang der einzelnen Theile aufgehoben wird. Dieses überschüssige Oxyd sucht man durch Zusatz von Rohschlacke zu entfernen, welche dadurch in Garschlacke übergeht. Durch die Abscheidung des Eisenoxyduloxydes wird ein Eisenverlust von 4 bis 5 Proc. herbeigeführt, zu dem noch durch das Verbrennen des Kohlenstoffes etwa 5 Proc. kommen. Ein anderer Grund liegt 2) in einem Gehalte des Roheisens an Hohofenschlacke und mechanisch anhängender Kieselerde u. dgl. Während des Puddelns vereinigt sich die freie Kieselerde mit der Hohofenschlacke; kommt nun in dem letzteren Stadium des Processes diese kieselerdereiche Schlacke mit dem Eisenoxydul bei mangelndem Kohlenstoff in Berührung, so gibt sie ihre Kieselerde theilweise an das Eisenoxydul ab und bildet mit demselben Garschlacke, welche an den Wänden und der Sohle des Ofens adhärirt, und eine basische, strengflüssige Hohofenschlacke, welche mit dem Eisen gemengt bleibt. Diese Schlacke zu entfernen, ist der Puddelprocess nach seinem gegenwärtigen Stande durchaus unfähig. Der Faulbruch eines Eisens, von welchem diese Schlacke zwei oder mehrere Procente ausmacht, erklärt sich dadurch auf eine ganz ungezwungene Weise. Die neueren Arbeiten und Untersuchungen des Eisens und der Schlacken in den verschiedenen Stadien des Puddelprocesses haben gezeigt, dass beim Puddeln die Oxydation des gebundenen Kohlenstoffes, Siliciums, Schwefels, Mangans und Eisens weit mehr durch den gebundenen Sauerstoff der Schlacke und der Zuschläge geschieht, als durch den der Luft, welcher nur in der Periode des Einschmelzens besonders wirksam ist. In dem ersten Stadium nach dem Einschmelzen löst das Eisen den unverbundenen Kohlenstoff wieder auf, daher unter Abscheidung des Siliciums als Kieselsäure der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff zunimmt und der an Graphit verschwindet. Gleichzeitig oxydirt sich auch ein grosser Theil des Mangans. Erst nachdem diese Feinperiode beendigt ist, tritt die Kochperiode unter Abscheidung von Kohlenstoff und theilweiser Reduction von Eisen ein, wobei sich die abgeschie-

1) J. 1881. 35; 1884. 111.

denen Eisentheilchen in dem Zustande des Stahls befinden. In der dritten Periode tritt unter weiterer Entkohlung die Bildung des Weicheisens ein und in ihr wird der wesentlichste Theil des Phosphors, durch Aussaigerung von Phosphoreisen und Ferriphosphat, die in die Schlacke gehen, abgeschieden.

Seit etwa 20 Jahren wendet man häufig, anstatt den Flammenofen mittels Steinkohlen und atmosphärischer Luft zu heizen, als Brennmaterial Gicht- oder Hohofengase an, oder auch Generatorgase, in Verbindung mit sog. Regenerativöfen [1]).

Mit Gas.

Eisen, welches zu viel Phosphor enthält, wird davon befreit, indem man während des Puddelns in das geschmolzene Eisen das sogenannte Schafhäutl'sche Mittel, ein Gemenge von Braunstein, Kochsalz und Thon einträgt. Nach Richter trägt Bleiglätte besser zur Oxydation des Schwefels des Roheisens bei als Braunstein. Auch Wasserdämpfe im überhitzten Zustande hat man zur Enfernung des Schwefels anzuwenden vorgeschlagen. Vor einiger Zeit hat man durch Zusatz von Flussspath (Henderson's Process), von Jod oder geeigneten Jodverbindungen wie Jodkalium zum geschmolzenen Eisen, Phosphor und Schwefel in Form von Jodverbindungen durch Verflüchtigung zu entfernen gesucht [2]).

Danks rotirender Puddelofen.

Das Bestreben, beim Puddelprocess die Handarbeit immer mehr und mehr durch mechanische Hülfsmittel zu ersetzen, führte zunächst zum Maschinenpuddeln und zur Construktion des mechanischen Puddlers, dann, weil durch mechanische Mittel zum Ersatz der Handarbeit unter keinen Umständen vollständig befriedigende Resultate erzielt wurden, zum Drehpuddeln, d. i. zur Erfindung der beweglichen Oefen, unter denen der rotirende Puddelofen von Danks (1871) einen hohen Rang einnimmt. Fig. 9 zeigt den Ofen im Durchschnitte, Fig. 10 in der Vorderansicht.

Fig. 9.

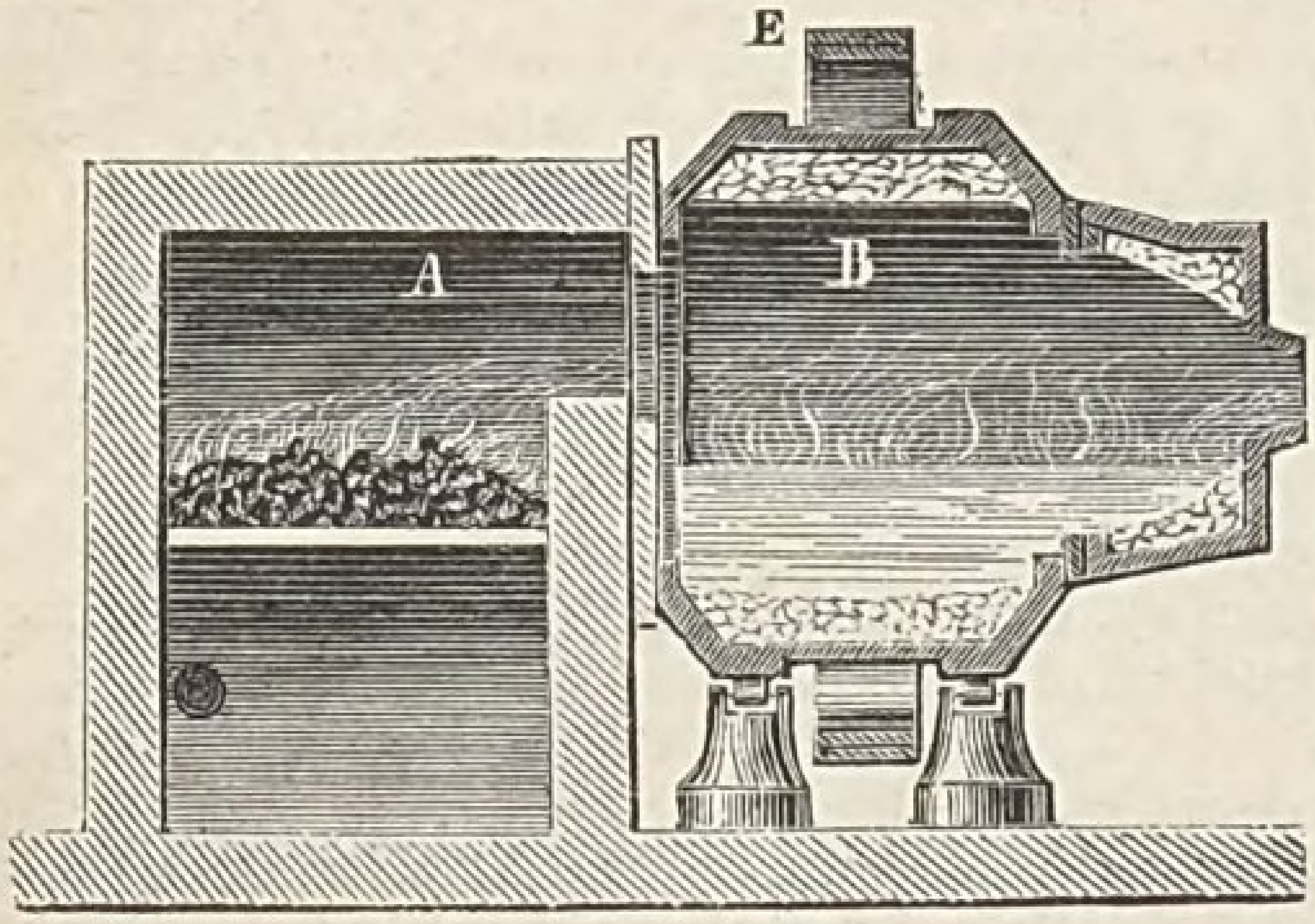
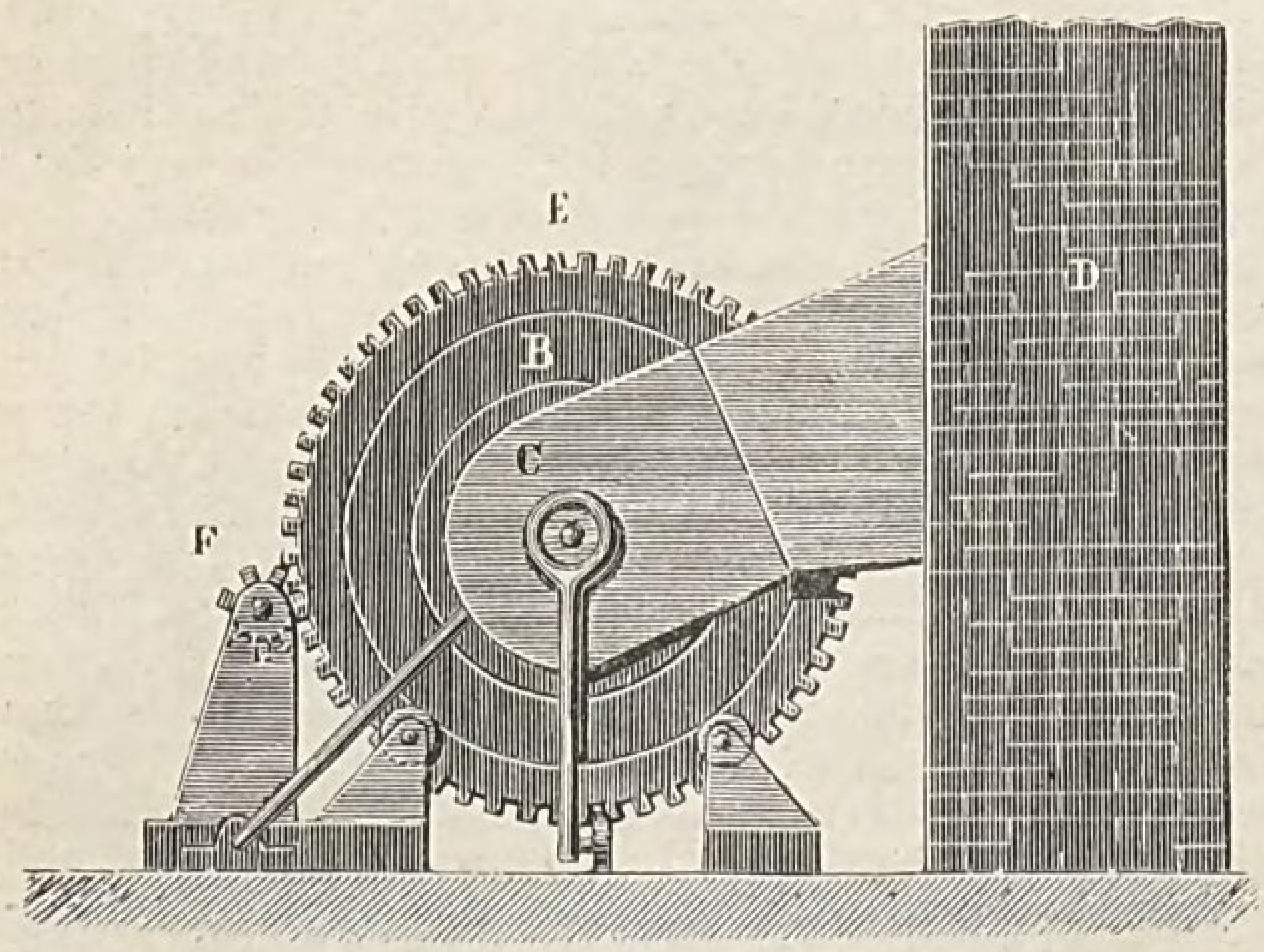


Fig. 10.



Der Ofen *A* hat einen Rost, welcher dem der gewöhnlichen Puddelöfen scheinbar ähnlich ist, doch wird die erforderliche Verbrennungsluft ausserdem noch über dem Roste durch eine Reihe von Düsen eingeführt. Die Feuerbrücke wird durch eine mit Wasser gekühlte Platte gestützt. Der Drehherd oder das Ei *B* ist aus gusseisernen Segmenten zusammengesetzt und inwendig mit einem feuerfesten Futter — einem Gemenge von Eisenerz und Bauxit — versehen. Der Drehherd hat eine zweitheilige Armatur, welche zwei Spuren für die Rollen trägt, auf denen der Apparat beweglich ruht, und das Zahnrad *E*, auf welches mit Hülfe einer kleinen Dampfmaschine durch *F* die Bewegung übertragen wird. Während die eine Oeffnung des Drehherdes mit der Feuerbrücke zusammenstösst, dient die andere als Einsatz- und als Arbeitsthür (d. h. zum Ausziehen der fertigen Luppen). *D* ist der Schornstein.

Beim Betriebe überzieht man zunächst die Armatur mit einem zähen Teig aus gepulvertem Eisenerz und feuerfestem Thon; dann gibt man etwa den fünften Theil der noch nothwendigen Fütterung an gepulvertem Eisenerz hinzu, heizt den Apparat und dreht ihn langsam um, bis das Eisenerz voll-

1) J. 1875. 89; 1877. 52, 1124; 1884. 106.
2) Dingl. polyt. Journ. 238. 416.

kommen geschmolzen ist; in den Sumpf von Eisenerz wirft man nun verschiedene grosse Stücke von Eisenerz, welche 6 bis 18 Centimeter über das Bad herausragen, und lässt es erstarren. Dann wiederholt man die Operation und bringt den Sumpf an einer anderen Stelle zum Erstarren, und so fort, bis der ganze Ofen gleichmässig gefüttert ist. Es werden 2 bis $2^1/_2$ Tonnen Eisenerz gebraucht, um einen Ofen zu 350 Kilogrm. Ladung zu füttern.

Man füllt das Roheisen entweder flüssig ein oder gibt es im festen Zustande auf; im letzteren Falle dauert das Schmelzen 30 bis 35 Minuten bei theilweiser Drehung des Apparates. Sobald das Roheisen flüssig ist, dreht man ein, auch zwei Mal in der Minute um und behält diese Geschwindigkeit etwa 5 bis 10 Minuten lang bei; während dieser Zeit spritzt man einen feinen Wasserstrahl auf die niedergehende Wand des Ofens und verursacht so ein Abspringen von Schlacken und Eisensinter, welcher in dem Bade zu Boden sinkt und oxydirend wirkt. Nach 5 bis 10 Minuten wird das Eisen dick, und man bringt den Apparat zum Stillstand. Die Abstichöffnung wird gerade über die Oberfläche des Eisens gebracht, und nun die Hitze gesteigert. Die Schlacke schmilzt, und durch das Zurückschieben des teigig gewordenen Metalles nach der Feuerbrücke zu gelingt es dem Puddler, den grössten Theil der Schlacke abzustechen. Dann steigert man die Hitze nochmals und bewegt den Apparat mit einer Geschwindigkeit von 6 bis 8 Drehungen in der Minute, um die Luppen herzustellen; der Inhalt des Apparates, heftig hin und her geschleudert, beginnt sich zu ballen. Eine geringere Geschwindigkeit (2 bis 3 Umwälzungen in der Minute) erlaubt die Bildung der Luppe, welche nach einiger Nachhülfe durch den Puddler ausgezogen und abgezängt werden kann. Aus dem Futter des Ofens werden etwa 50 Proc. Eisen gezogen, und man hat deshalb keinen Abbrand, sondern erreicht eine Zunahme von 10 bis 15 Proc. Eisen.

Verfeinerung des Stabeisens. Walzwerk.

Man verarbeitet das Stab- oder Schmiedeeisen, welches durch den Stirnhammer, durch Quetschwerke oder Walzwerke von den Schlacken befreit worden ist, auf den Walzwerken zu Grobeisen. Ein Walzwerk (Fig. 11) hat wesentlich folgende Einrichtung. *BB'* und *AA'* sind gefurchte, gusseiserne Walzenpaare, von denen *AA'* zum Walzen von Flachstäben, *BB'* zum Walzen von Quadratstäben bestimmt sind.

Fig. 11.

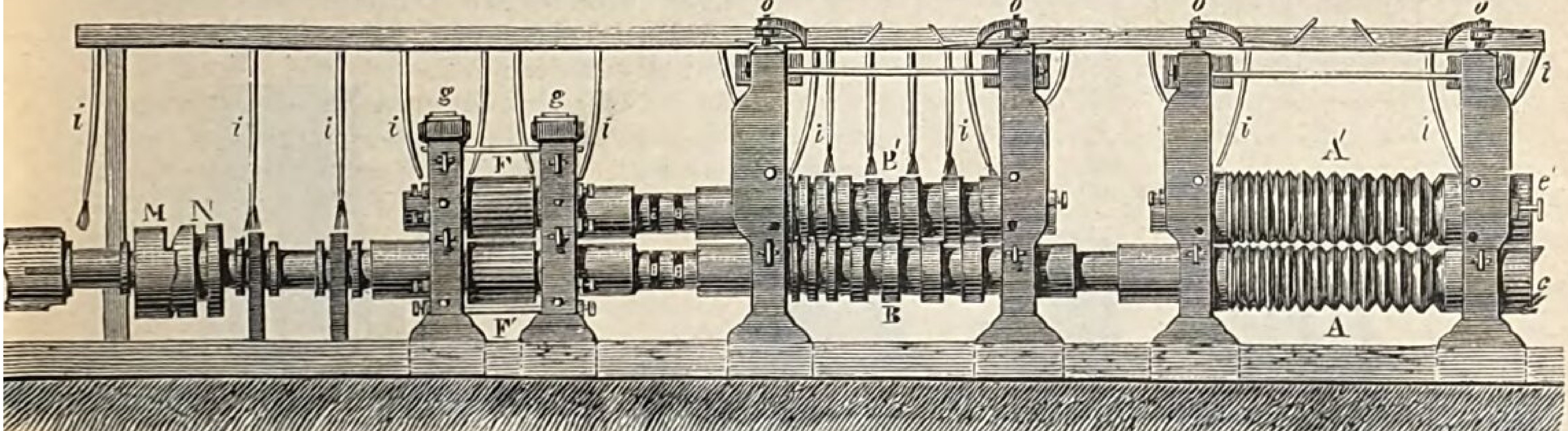
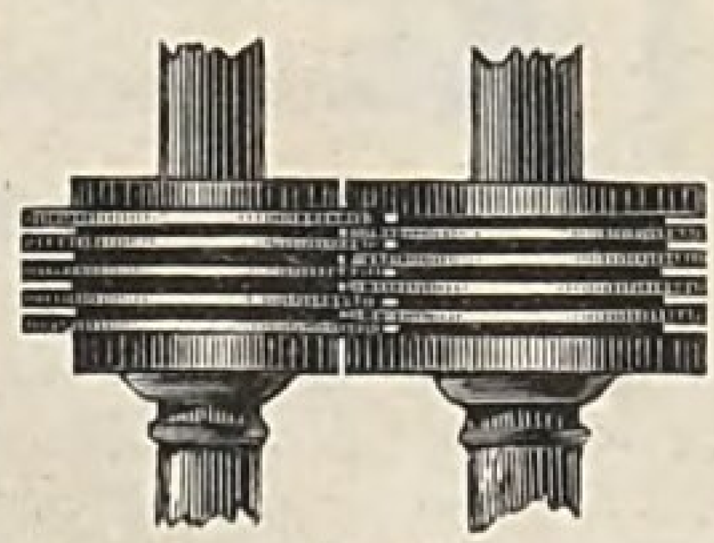


Fig. 12.



Durch die Schrauben *o* können die oberen Cylinder den unteren beliebig genähert werden. Aus den Röhren *i* fliesst Wasser auf die sich erhitzenden Theile des Walzwerks. Die Vorrichtung *MN* dient dazu, das Walzwerk ausser Verbindung mit der bewegenden Kraft zu setzen. Die Räder *F* und *c* übertragen die Bewegung auf die Räder *F'* und *c'*, die an den oberen Walzen *A'* und *B'* sitzen und bewirken eine Umdrehung derselben in entgegengesetzter Richtung. Die durch den Hammer in die geeignete Form versetzten glühenden Eisenstücke gehen immer durch kleinere Oeffnungen des Walzwerkes und werden so verdünnt und gestreckt. Sehr dünne Stäbe schneidet man auf den Schneidewerken, welche (Fig. 12) aus abwechselnd grösseren und kleineren verstählten Scheiben bestehen. Man unterscheidet das Stabeisen als Quadrateisen mit quadratischem Durchschnitte, Flacheisen, dessen Querschnitt ein Rechteck ist, mit verschiedenem Verhältnisse von Breite und Dicke, Rundeisen mit kreisförmigem Durchschnitt. Die dünnste Sorte des Flacheisens heisst Band- oder Reifeisen; unter Zaineisen oder Krauseisen versteht man nicht glatt geschmiedetes Quadrateisen mit eingegerbten Flächen (Eindrücke des Hammers); dünne vierkantige Sorten des Stabeisens sind Nageleisen. Ausserdem unter-

scheidet man noch Façoneisen von dem verschiedensten Querschnitt (Eisenbahnschienen, Radreifeneisen, Fenstereisen, Winkeleisen, U-Eisen, T- und Doppel-T-Eisen) und endloses Stabeisen, welches gegenwärtig Anwendung findet zur Darstellung von Eisenbahnradreifen (Tyres, Bandagen).

Blech-fabrikation. Das zur Blechfabrikation angewendete Eisen muss weich und zähe sein, damit dasselbe die Bearbeitung bei abnehmender Temperatur am längsten aushalte, ohne spröde zu werden. Man unterscheidet grössere und kleinere Bleche. Da die letzteren gewöhnlich verzinnt werden, nennt man auch diese Weissbleche, die grösseren Schwarzbleche. Die Schwarzbleche (Sturzbleche) gehen bis auf 0,017 Millim. Stärke hinab; Kesselblech hat etwa 5 bis 18 Millim. Stärke; Panzerplatten gehen bis 209 Millim. hinauf. Bei der Anfertigung des Schwarzbleches wird das Stabeisen (Flacheisen) glühend, so wie es aus den Walzen herauskommt, vermittels der Blechscheere in kleinere Platten (Stürze) zerschnitten und diese nach dem Erhitzen in einem Flammenofen zwischen glatten Walzen (Blechwalzwerke) gestreckt. Die Anfertigung des Weissbleches, des galvanisirten (mit Zink überzogenen) und des mit einer dünnen Bleischicht überkleideten Bleches ist der des Schwarzbleches ähnlich.

Draht-fabrikation. Zur Fabrikation von Draht benutzt man ein zähes, festes, im Bruche fadiges Eisen. Ehedem benutzte man Zangen, mit deren Hülfe man das Eisen durch Löcher zu Draht zog; jetzt wendet man für die gröberen Sorten Walzwerke, für die feineren Sorten Ziehscheiben an. Die Anwendung des Walzwerkes erstreckt sich nur auf die dickeren Sorten Eisendraht bis etwa zu 1 Centim. herab. Ein hierzu anwendbares Walzwerk besteht aus drei Walzen mit correspondirenden runden Rinnen, die bei ihrer Umdrehung die zwischen sie gesteckten Eisenstangen fassen, und in die Form jener Rinnen pressen. Die Walzen des Walzwerkes werden mit solcher Geschwindigkeit in Bewegung gesetzt, dass sie 240, ja selbst 300 bis 500 Umläufe in einer Minute machen. Der feinere Draht wird verfertigt, indem man gröberen Draht durch zweckmässig gestaltete, unbewegliche Oeffnungen in harten Körpern zieht, und dieses Durchziehen in fortschreitend kleineren Löchern wiederholt, bis die erforderliche Feinheit des Drahtes erfolgt ist. Der ausgeglühte Draht, der möglichst weit ausgewalzt worden ist, wird auf die Haspel *A* (Fig. 13) gelegt. Das eine vorn etwas zugespitzte Ende des Drahtes steckt man durch das Loch des Zieheisens *B*, dessen Durchmesser etwas kleiner als der des Drahtes ist, befestigt ihn an den Haken *c* (Fig. 14) der kegelförmig geformten Trommel (Ziehscheibe,

Fig. 13.

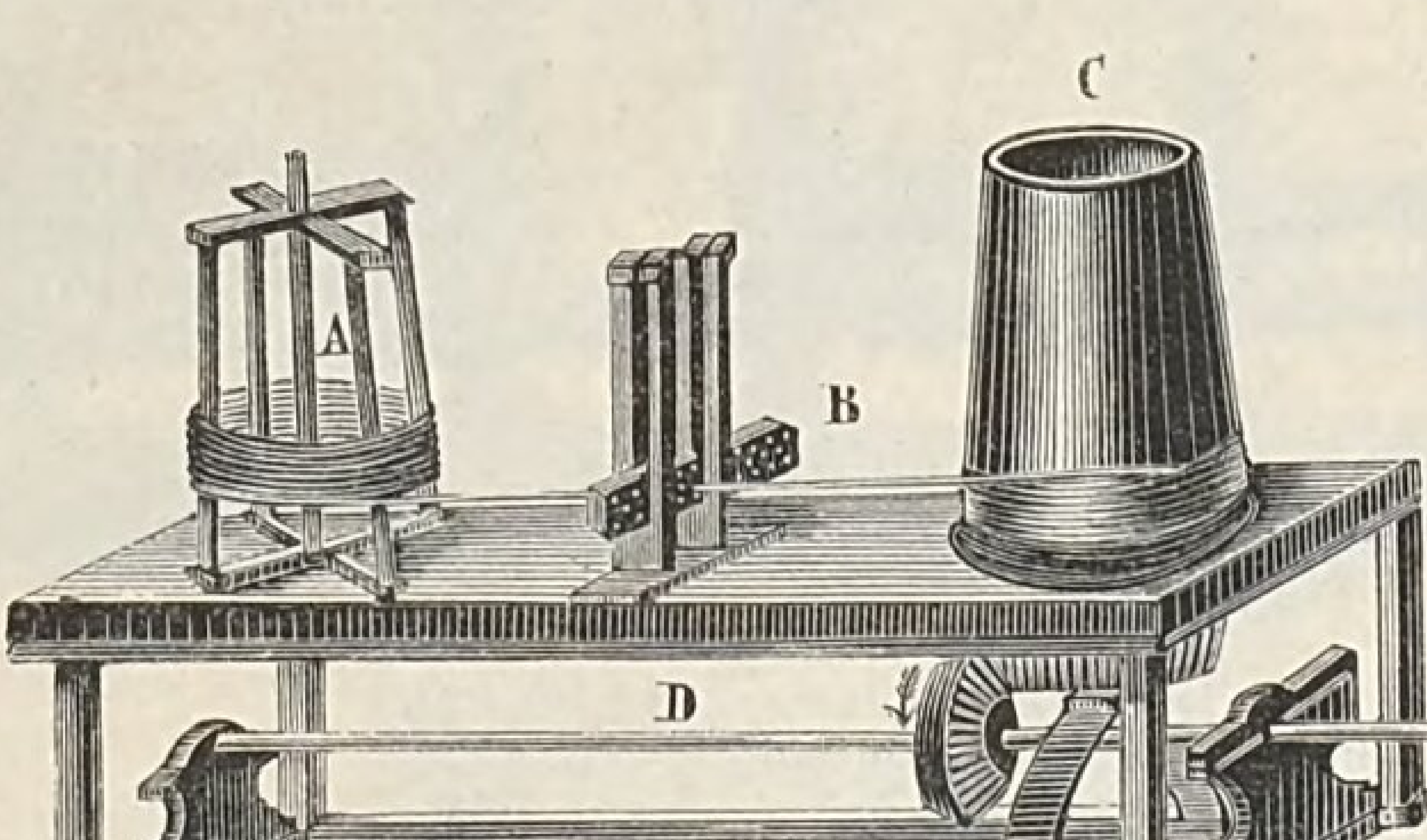
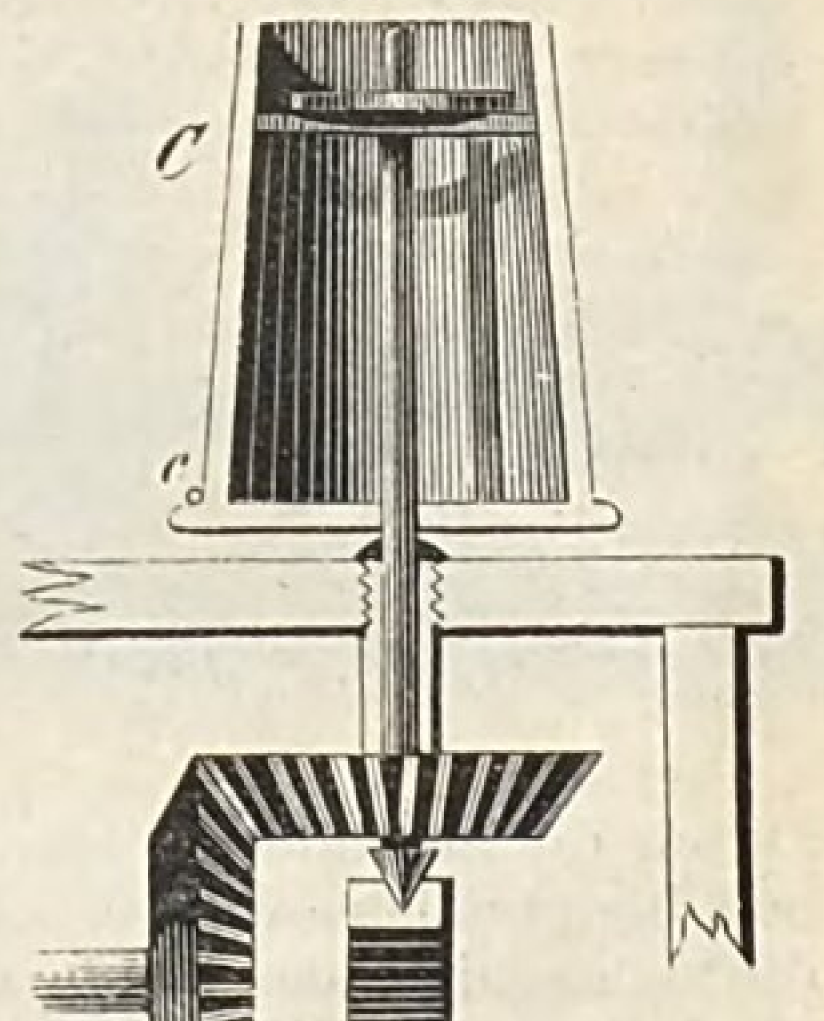


Fig. 14.



Leier, Bobine) *C*, welche durch die horizontale Betriebswelle *D* (Fig. 13) und durch ineinander eingreifende kegelförmige Räder in Bewegung gesetzt wird. Durch eine mechanische Ausrückung kann die Ziehscheibe in Ruhe oder Bewegung gesetzt werden. Durch Verzinken wird der Draht häufig vor Oxydation geschützt. Dass der Draht beim Ausglühen etwas von seiner Sprödigkeit verliert, ist zu beachten.

Eigenschaften des Stabeisens. Das Stabeisen, Frischeisen, Schmiedeisen, geschmeidige Eisen ist von hellgrauer Farbe, körnigem oder zackigem Bruche; sein specifisches Gewicht ist von 7,60 bis 7,90 (der des chemisch reinen Eisens ist 7,844). Der Kohlenstoffgehalt beträgt 0,24 bis 0,84 Proc., von welchem nur Spuren mechanisch beigemengt sind. Das Stabeisen ist demnach ein Gemenge von reinem Eisen mit etwas

Kohleeisen. Das an Kohlenstoff ärmste Eisen, welches unter den Industrieprodukten getroffen wird, ist der Kratzendraht, in welchem *Boussingault* nur 0,04 Proc. Kohlenstoff fand.

Die chemische Untersuchung einiger Stabeisensorten gab folgende Resultate: 1) Englisches Stabeisen aus Süd-Wales; 2) weiches Stabeisen von Mägdesprung am Harz; 3) Schwedisches Danemora-Eisen.

	1.	2.	3.
Eisen . . .	98,904	98,963	98,775
Kohlenstoff .	0,411	0,400	0,843
Silicium . .	0,084	0,014	0,118
Mangan . .	0,043	0,303	0,054
Kupfer . . .	—	0,320	0,068
Phosphor . .	0,041	—	—

Es ist eigenthümlich für das Schmiedeeisen, dass es im glühenden Zustande in kaltes Wasser getaucht nicht härter und spröder wird und noch schmiedbar ist. Es ist weit weicher als das weisse und hellgraue Gusseisen und lässt sich leicht feilen, mit Meissel, Hobelmaschine u. dgl. bearbeiten. Das Schmiedeeisen schmilzt weit schwerer als das Roheisen; in der Weissglühhitze wird es weich, so dass es geschmiedet und zwei Stücke durch Hammerschläge, durch Walzen oder Pressen zu einem einzigen vereinigt werden können. Diese Eigenschaft, welche man die *Schweiss- oder Schmiedbarkeit* nennt, theilt das Eisen mit dem Platin, Palladium, Kalium und Natrium; die Schweissbarkeit nimmt mit dem Wachsen des Kohlenstoffgehaltes ab, die Härte nimmt mit dem Kohlenstoffgehalt zu. Kohlenstoffarmes schmiedbares Eisen ist nicht härtbar. — Das durch die Herdfrischung oder durch Puddeln erhaltene Stabeisen ist mehr oder weniger mit fremden Substanzen verunreinigt. Wenn es Schwefel, Arsen oder viel Kupfer enthält, so zerbröckelt es, wenn es rothglühend gehämmert wird; man nennt dann das Eisen *rothbrüchig*; durch Silicium wird das Eisen hart und mürbe (*faulbrüchig*), durch Phosphor *kaltbrüchig*, d. h. es lässt sich zwar glühend verarbeiten, bricht aber beim Erkalten schon beim Biegen. Calcium macht das Stabeisen *hadrig*, d. h. es hört auf, schweissbar zu sein. Was die Anwendbarkeit der verschiedenen Stabeisensorten für praktische Zwecke betrifft, so ist hartes krystallinisches Eisen überall dort vorzuziehen, wo der Reibung zu widerstehen ist, wie z. B. zu den äussersten Theilen der Radreifen, zu den Köpfen der Eisenbahnschienen, ferner zu Gegenständen, welche eine dauernde Politur erhalten sollen. Zähes fadiges Eisen eignet sich dagegen am besten für Maschinentheile, den Fuss von Eisenbahnschienen, für Ketten und Anker, überhaupt für Gegenstände, bei welchen Widerstandsfähigkeit gegen Last und Schlag Haupterforderniss ist. Durch Erschütterungen beim Gebrauch nimmt die Festigkeit des Eisens nicht ab[1]).

γ) Der Stahl.

Stahl. Der Stahl unterscheidet sich vom Roh- und Schmiedeeisen durch seinen Kohlenstoffgehalt, vom Roheisen durch seine Schweissbarkeit, vom Schmiedeeisen durch seine Schmelzbarkeit, und von beiden durch seine Härtbarkeit. In Bezug auf den Kohlenstoffgehalt liegt er in der Mitte zwischen Roheisen und Schmiedeeisen.

Man kann den Stahl gewinnen

a) direkt aus Eisenerzen als *Rennstahl*:
 1) durch Reduction der Erze im Holzkohlenfeuer eines Gebläseherdes (durch Rennarbeit), wobei der Stahl als ungeschmolzener Klumpen zum Vorschein kommt (natürlicher Stahl);
 2) durch Glühen der Erze mit Kohle ohne Schmelzung (Cementstahl aus Erzen);
 3) durch Schmelzen der Erze mit Kohle in Tiegeln, wobei der Stahl als flüssige Masse erhalten wird (Gussstahl aus Erzen);

b) durch theilweise Entkohlung von Roheisen als *Frischstahl*:
 4) durch Frischen in Herden mittels Holzkohlenfeuer (Herdfrischstahl);
 5) durch Frischen in Flammenöfen bei Steinkohlen- oder Gasfeuerung (Puddelstahl oder Flammenofenfrischstahl);
 6) durch Einblasen von Luft in flüssiges Roheisen (Bessemerstahl);

1) J. 1880. 58; 1884. 113.

7) durch Glühen des Roheisens mit entkohlenden Substanzen ohne Schmelzung (Glühstahl);
8) durch Schmelzen des Roheisens mit entkohlenden Substanzen (Gusstahl aus Roheisen. Sind die entkohlenden Stoffe Eisenerze, so heisst der Stahl Erzstahl);
9) durch Behandeln des geschmolzenen Roheisens mit Natriumnitrat (Heatonstahl, Hargreavesstahl, Salpeterfrischstahl);

c) durch Kohlung von Schmiedeeisen als Kohlungstahl:
10) durch Glühen mit Kohle ohne Schmelzung (gewöhnlicher Cementstahl);
11) durch Schmelzen mit Kohle (Gussstahl aus Schmiedeeisen);

d) durch Combination von b und c als Flussstahl:
12) durch Schmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen.

Der in früherer Zeit direkt aus den Erzen dargestellte Stahl, der Rennstahl, hiess Wolfsstahl, wenn er durch Verschmelzen der Erze in Herden erhalten, und Osemund- oder Blasestahl, wenn der Stahl in Blau- oder Blasöfen dargestellt worden war. Der indische Stahl oder Wootz wird in Indien noch heutzutage direkt aus den Erzen dargestellt.

Je nach dem Härtegrade unterscheidet man weichen und harten, oder ungehärteten und gehärteten Stahl, nach seiner Verwendbarkeit Massen- und Maschinengussstahl und Werkzeugstahl und endlich nach seiner Darstellungsweise unterscheidet man nachstehende Stahlsorten:

Frischstahl. I. Der Frischstahl, durch theilweise Entkohlung des Roheisens erhalten, kann entweder sein:

1) Herdfrischstahl (Schmelzstahl, natürlicher Stahl, Mock); zu seiner Darstellung dient hauptsächlich ein aus Spatheisenstein erblasenes Roheisen (Rohstahleisen), welches in Steiermark, Kärnten, Krain und Tirol, ferner im Thüringerwalde (Schmalkalden und Suhl) und endlich in den preussischen Regierungsbezirken Arnsberg und Coblenz (im Siegenschen) in grossen Mengen als Spiegeleisen und luckiges und blumiges Floss, grösstentheils mit Holzkohlen, zum Theil auch mit Koks erblasen wird. Aus gewöhnlichem grauen Roheisen kann man zwar auch Rohstahl darstellen, er ist jedoch von geringerer Güte. Das Rohstahlfeuer hat im Wesentlichen die Einrichtung eines Frischfeuers, doch unterscheidet sich das Stahlfrischen vom Eisenfrischen dadurch, dass man das Garwerden des Roheisens durch Behandeln unter dem Winde zu bewirken sucht, während das Roheisen beim Eisenfrischen stets vor oder über dem Winde gehalten werden muss. Dadurch wird der Kohlenstoff nur allmählich verbrannt und der Arbeiter hat es in seiner Gewalt, den Process in dem Augenblick zu unterbrechen, wo der Stahl gar ist.

2) Flammenofenfrischstahl oder Puddelstahl. Ein allgemein anerkannter Fortschritt in der Stahlfabrikation ist dadurch eingetreten, dass man aus sehr verschiedenen Sorten von Roheisen durch den Puddelprocess mit Steinkohlen Puddelstahl erzeugt, welcher bei einem sehr billigen Preise zu Bandagen für Lokomotiv- und Eisenbahnwagenräder und andere grössere und schwerere Gegenstände verwendet wird. Besonders wichtig ist der Puddelstahl als Material für die Gussstahlfabrikation.

3) Bessemerstahl. Die von J. Bessemer in Sheffield im Jahre 1856 erfundene Methode der Stahlbereitung (das Bessemern, Windfrischen oder der pneumatische Stahlprocess genannt) ist dadurch charakterisirt, dass in flüssiges Roheisen, welches direkt aus dem Hohofen oder durch Umschmelzen in Kupol- oder Flammöfen erfolgt ist, gepresste Gebläseluft geleitet wird, wobei sich dann ohne Zuthun besonderen Brennmaterials durch Verbrennen von Silicium, Mangan und Eisen eine zur Unterhaltung des Processes hinreichend hohe Temperatur erzeugt und Ferrosilicat sich bildet, welches Oxyduloxyd aufnimmt und wie bei den anderen Frischprocessen dadurch oxydirend auf den Kohlenstoff und sonstige fremde Beimengungen wirkt. Phosphor wird nur beim basischen Verfahren, Schwefel in nur sehr geringer Menge, Kupfer, Nickel und Kobalt werden gar nicht abgeschieden. Dabei setzt man den

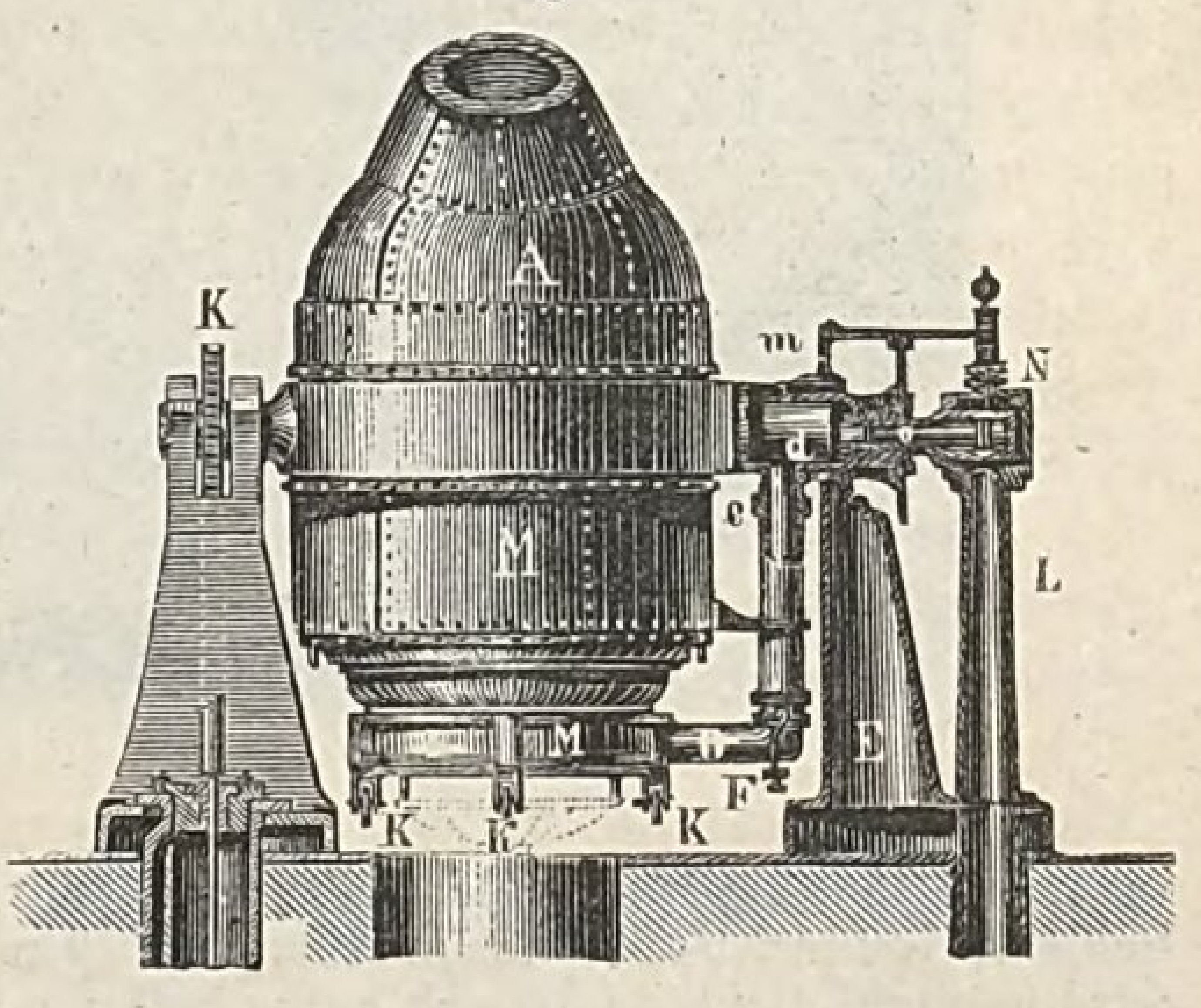
Oxydationsprocess entweder so weit fort, dass Schmiedeeisen sich bildet, und verwandelt dieses dann durch Zusatz von reinem kohlenstoffreichen und manganhaltigen Roheisen (Spiegeleisen, Ferromangan) in Stahl, oder man entfernt den Kohlenstoff nur so weit, dass gerade Stahl entsteht.

Bei der energischen Oxydation verläuft der Process weit schneller als das Frischen in Herden und Flammenöfen und bei der Oxydation des Siliciums verbrennt auch schon ein Theil des Kohlenstoffs wegen der hohen Temperatur. Während beim Bessemern 5 bis 10 Tonnen Roheisen nur 10 bis 20 Minuten Zeit erfordern, bedarf es zur Verarbeitung von 5 Tonnen Roheisen beim Herdfrischen etwa $1^1/_2$ Wochen, beim Puddeln $1^1/_2$ Tage.

Das vorzüglichste Roheisen für das Bessemern in Birnen mit saurem Futter (Quarz) ist ein graues, mangan- und siliciumhaltiges, von Schwefel und Phosphor möglichst freies Roheisen. Beim Einleiten von stark gepresstem Wind in solches flüssig gemachte Eisen verbrennen zuerst Silicium und Mangan neben Eisen und geben eine so hohe Temperatur, dass sie zum Flüssigerhalten der Masse während des weiteren Verlaufes des Processes hinreicht. Durch einen Gehalt an Mangan, welches fast gleichzeitig mit Silicium sich oxydirt, wird der Process in die Länge gezogen, desgleichen wirkt ein Graphitgehalt in der ersten Periode verzögernd, indem er zuvor in chemisch gebundenen Kohlenstoff, ähnlich wie beim Feinen des Roheisens übergeht, bevor seine Verbrennung stattfindet. In den manganreichen grauen Roheisensorten scheint das Silicium meist an Mangan gebunden zu sein. Bei siliciumarmen, nur chemisch gebundenen Kohlenstoff enthaltenden weissen Roheisensorten wird gleich anfangs neben Eisen der Kohlenstoff energisch verbrannt, der Process verläuft, was für die Abscheidung fremder Stoffe nicht günstig ist, noch rascher, die erzeugte Temperatur genügt nicht zum gehörigen Flüssigerhalten der Masse und es entsteht ein dickflüssiger, mit Schlacke vermengter Stahl, welcher beim Hämmern nicht dicht wird. Da ein geringer Schwefelgehalt dem Stahl weniger schadet, als dem Stabeisen, so können gute Koksroheisensorten zufriedenstellende Resultate geben, zumal wenn Mangan vorhanden ist, welches zur Entfernung von Schwefel, nicht aber von Phosphor beiträgt.

Der englische Apparat zum Bessemern besteht aus einem birnenförmigen Gefäss (Retorte, Frischbirne, Converter) von Eisenblech *A* (Fig. 15), innen mit feuerfester Masse ausgekleidet, an zwei horizontalen Zapfen aufgehangen und um diese drehbar mittelst eines Zahnrades *K*, in welches eine von dem Kolben einer hydraulischen Presse bewegte Zahnstange eingreift. An den Boden der Retorte wird mittels hydraulischer Pressung durch *K* ein Windkasten *M* angedrückt, aus welchem Düsen mit meist 49 oder 84 Oeffnungen den Wind in grosser Vertheilung ins Innere der Birne gelangen lassen. Die Gebläseluft strömt aus der Windleitungsröhre *L* durch die Röhre *o* in einen Raum um den Zapfen *d* herum, steigt in der Röhre *e* nieder und tritt durch die Röhre *D*, welche mittels eines Bügels an *e* befestigt ist, in den Windkasten *M*. Die den Zapfen *d* umgebende Hülse *m* ruht auf dem Ständer *E* und ist durch eine Stopfbüchse mit der Röhre *o* in schliessender Verbindung.

Fig. 15.

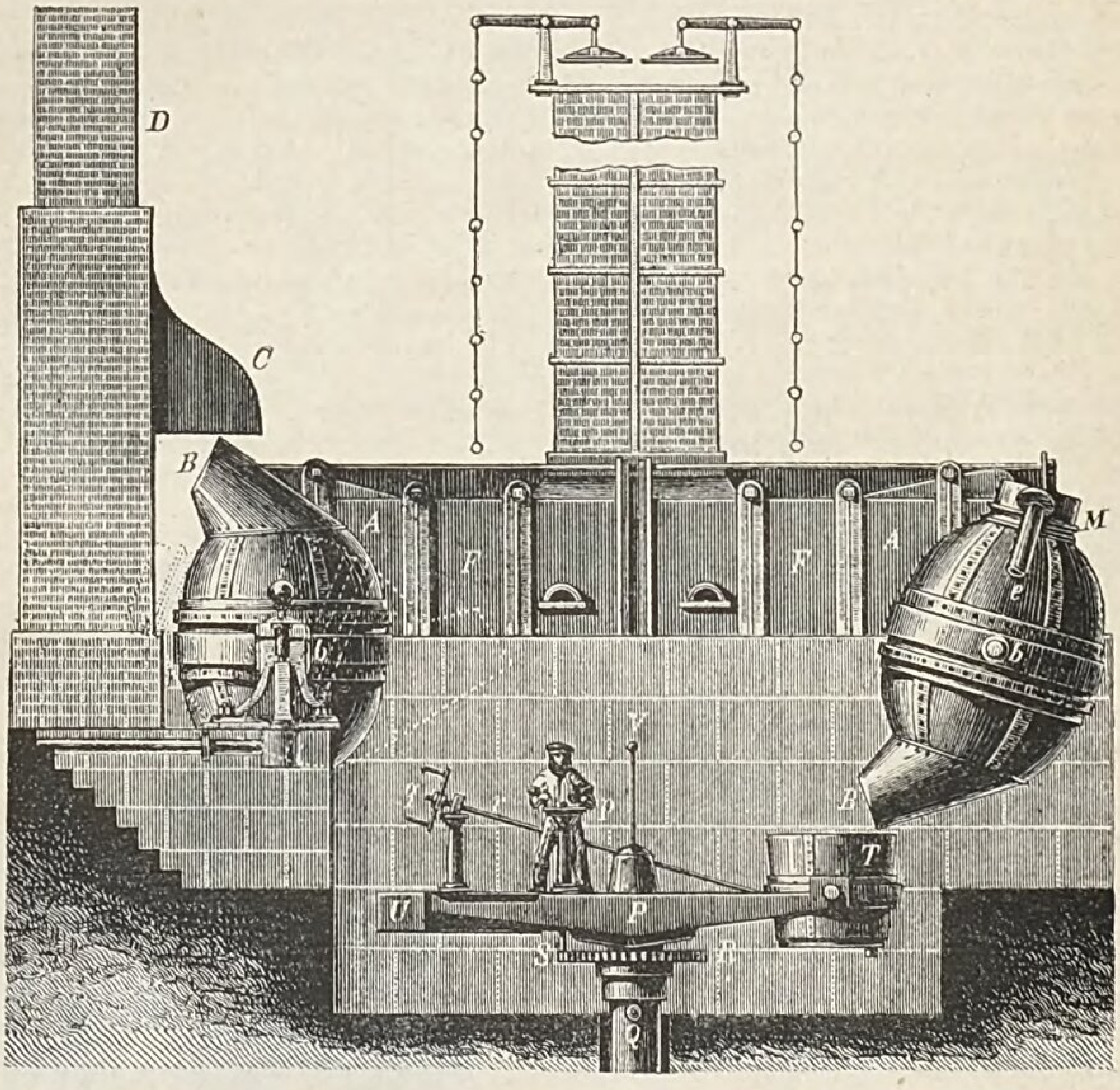


Beim Betriebe wird die Birne gehörig angewärmt und hierauf 3 bis 10 Tonnen in Flammenöfen *F* (Fig. 16 S. 36) oder Kupolöfen geschmolzenes Eisen in einer Rinne durch den Hals der um etwas mehr als 90° geneigten Birne *A* (in Fig. 16 links punktirt angedeutet) so in dieselbe eingelassen, dass dasselbe nicht in die Düsenöffnungen im Boden eintritt und diese verstopft. Hierauf wird die Birne aufgerichtet und der Wind angelassen, welcher eine so starke Pressung haben muss, dass er dem in die Düsenöffnungen eindringenden Eisen hinreichend Widerstand leistet und sich in feinen Strahlen darin vertheilt. In der damit beginnenden ersten Periode (Fein- oder Verschlackungsperiode) oxydiren sich unter Erzeugung einer den Schmelzpunkt des Schmiedeeisens übersteigenden Temperatur Silicium, Mangan und ein Theil Eisen, es entsteht eine aus Eisen- und Manganoxydulsilicat bestehende Schlacke und der Graphit geht in chemisch gebundenen Kohlenstoff über, ohne dass erhebliche Mengen davon verbrennen. Als Kennzeichen zur Beurtheilung des fortschreitenden Processes dienen hauptsächlich die Beschaffenheit der aus der Retortenmündung *B* in den Schornstein *CD* tretenden Flamme, der Funken und des Auswurfes, sowie neuerdings auch das Verhalten der Flamme im Spectroskope und das Aussehen genommener Proben. Während

etwa der ersten 4 Minuten ist keine Flamme sichtbar, dann zeigt sich in den folgenden beiden Minuten eine kleine gespitzte Flamme und nach 6 bis 8 Minuten eine unstäte Flamme mit Explosionen, während in diesen drei Zeitpunkten mittels des Spectroskops anfangs ein schwaches continuirliches Spectrum von Funken glühenden Metalles, dann ein helles Spectrum mit Natriumlinieblitzen und zuletzt ein helles Spectrum mit bleibender Natriumlinie, rother Lithiumlinie und beiden Kaliumlinien hervortritt.

Mit den Explosionen beginnt die zweite Periode (die Eruptions- oder Kochperiode), in welcher durch das jetzt reichlich gebildete Eisenoxyduloxyd der Kohlenstoff verbrannt wird,

Fig. 16.



in Folge heftiger und reichlicher Kohlenoxydgasbildung die Masse aufsteigt (kocht) und Schlacken- und Eisentheilchen lebhaft aus dem Hals der Retorte geworfen werden. Die Flamme wird hell und dicht, dann nach unten hell und minder dicht, während vor dem Spectroskop neben den vorerwähnten Linien helle Kohlenoxydlinien in Roth, Grün und Blau, dann die hellen Kohlenoxydlinien in Grün deutlicher hervortreten. Nach etwa 14 Minuten von Beginn des Processes an ist diese Periode beendigt, in der nun folgenden dritten Periode (Garfrischperiode) ist das Bad ruhiger geworden, die Eruptionen haben aufgehört und es wird neben dem noch rückständigen Kohlenstoff viel Eisen verbrannt, welches sich, indem die Flamme weniger hell und kleiner wird, an einem lebhaften Funkenregen zu erkennen gibt. Mit dem Verschwinden der Flamme und dem Uebergang der grünen Kohlenoxydlinie in ein continuirliches Spectrum ist der Kohlenstoff nach etwa 18 bis 20 Minuten verbrannt und oxydirtes Eisen da. Das Eisen ist am Ende der dritten Periode als entkohltes Eisen (als Schmiedeeisen) vorhanden. Will man nun, wie es fast durchgängig der Fall ist, Stahl darstellen, so schliesst sich die vierte Periode (die Kohlung) an. Zu dem Ende wird bei abgestelltem Winde die Birne geneigt und durch deren Hals so viel flüssiges, manganreiches Spiegeleisen oder Ferromangan

hinzugesetzt, dass man Stahl von einem bestimmten Kohlenstoffgehalt erhält. Hierauf richtet man die Birne wieder auf und lässt sich entweder die Massen nur mischen oder leitet noch einen Augenblick des bessern Mischens wegen Wind durch. Nun wird die Birne gekippt (rechts) und der erhaltene Stahl in die Giesspfanne *T*, und von dieser mittels des hydraulischen Krahnes *P* in die Formen gegossen. Durch Getriebe *p* und Räder *S* und *R* kann der Krahn um seinen Zapfen *Q* gedreht, mittels *qr* die Pfanne *T* gekippt werden. Die Blechwand *V* soll den Arbeiter schützen, das Gegengewicht *U* die Platte *P* im Gleichgewicht halten. Der Zusatz von Ferromangan soll nicht allein in dem durch den Bessemerfrischprocess entkohlten Eisen den Kohlenstoff vermehren, sondern es soll auch, da das vorhandene Mangan leichter oxydirbar ist als der Kohlenstoff, den Kohlenstoffgehalt des herzustellenden Bessemerstahls constant erhalten[1].

Dahlems hat den Bessemerprocess in 4 schwedischen Hütten analytisch verfolgt:

	Langshyttan	Nykroppa	Bangbro	Westanfors
Roheisen.				
Kohlenstoff . . .	3,94	4,35	4,00	4,22
Silicium	1,14	0,88	1,02	1,06
Mangan	0,64	1,15	1,83	5,12
Metall.				
I. Probe Zeit	2 Min. 15 Sek.	2 Min. 30 Sek.	3 Min.	4 Min. 15 Sek.
Kohlenstoff . . .	4,02	4,01	4,03	4,02
Silicium	0,04	0,10	0,03	0,43
Mangan	0,12	0,15	0,22	3,26
II. Probe Zeit	4 Min. 30 Sek.	5 Min. 30 Sek.	4 Min. 45 Sek.	8 Min. 35 Sek.
Kohlenstoff . . .	1,10	1,00	0,90	1,30
Silicium	0,03	0,05	0,03	0,12
Mangan	0,12	1,15	0,12	0,85
III. Probe Zeit	5 Min. 30 Sek.	6 Min. 30 Sek.	5 Min. 45 Sek.	9 Min. 20 Sek.
Kohlenstoff . . .	0,05	0,08	0,10	0,55
Silicium	0,01	0,04	0,03	0,07
Mangan	0,06	0,08	0,09	0,43
Schlacke.				
I.				
Eisenoxyd	34,72	13,50	14,20	4,20
Manganoxyd . . .	13,95	29,76	26,31	46,38
Magnesia	0,24	0,23	0,22	0,54
Kalk	2,60	0,42	0,62	1,26
Thonerde	0,78	2,28	2,86	3,08
Kieselsäure . . .	48,76	53,26	55,26	45,87
II.				
Eisenoxyd	21,08	9,34	18,52	6,24
Manganoxyd . . .	13,48	23,70	31,01	52,26
Magnesia	0,30	0,28	0,14	0,29
Kalk	3,25	0,60	0,38	0,70
Thonerde	0,98	3,90	2,70	2,49
Kieselsäure . . .	59,82	62,34	47,20	39,07
III.				
Eisenoxyd	35,82	30,60	31,19	9,45
Manganoxyd . . .	12,29	21,39	25,43	48,92
Magnesia	0,21	0,21	0,11	0,46
Kalk	2,35	0,38	0,32	1,00
Thonerde	0,72	2,14	2,24	2,94
Kieselsäure . . .	48,48	44,54	40,50	37,63

Beim Basischen Verfahren[2]) wird die Birne mit einem Gemische von gebranntem Dolomit und Theer ausgestampft. Ausserdem gibt man in die vorgewärmte

1) Vgl. J. 1878. 29; 1883. 128.
2) Vgl. J. 1880. 33, 66; 1881. 37 u. 46; 1882. 106; 1883. 101, 129 u. 136; 1884. 119.

Birne frisch gebrannten Kalk, etwa 10 Proc. des Eisens, lässt das Eisen zufliessen und bläst. Finkener zeigt, dass zunächst der Gehalt an Silicium und Mangan abnimmt, dann der an Kohlenstoff und endlich der an Phosphor und Mangan, falls das letztere nicht schon mit dem Silicium verschwunden ist. Die Entfernung dieser Stoffe ist die Folge ihrer Oxydation und der Eigenschaft der Oxydationsprodukte, sich von dem flüssigen Eisen zu sondern, was aber nur dann vor sich gehen kann, wenn die sich abscheidenden Stoffe unter den obwaltenden Umständen nicht wesentlich auf einander zersetzend einwirken. Bezügliche Versuche ergaben nun, dass der Kohlenstoff wesentlich als Kohlenoxyd entweicht, mit einem nur geringen Gehalte an Kohlensäure, welcher so bemessen ist, dass die Sauerstoffabgabe der Kohlensäure an das Eisen ausgeglichen wird durch die Kohlenstoffabgabe des Kohlenoxydes an das Eisen. Dieses Verhältniss zwischen Kohlenoxyd und Kohlensäure mag sich mit der Temperatur und der Beschaffenheit des der Einwirkung des Gasgemenges ausgesetzten Eisens ändern; aber ganz verschwinden wird die Kohlensäure nur bei einem hohen Kohlenstoffgehalte des Eisens. Der Phosphor wird zu Phosphorsäure oxydirt, gleichzeitig mit so viel Eisen, dass ein phosphorsaures Eisenoxydul entsteht, in welchem 3 At. Eisen auf 1 Mol. Phosphorsäure enthalten sind. Eine Verbindung der Phosphorsäure mit geringerem Eisengehalte kann sich aus dem flüssigen Eisen nicht absondern, da sie von demselben zersetzt werden würde. Das Silicium wird in Kieselsäure übergeführt, welche wie die Phosphorsäure als Oxydulverbindung in die Schlacke geht, wohl auf 1 Mol. Kieselsäure 1 At. Eisen oder Mangan enthaltend. Der in die flüssige Masse eintretende Sauerstoff wird zunächst sämmtliche Bestandtheile, derselben verbrennen, mit denen er gerade in Berührung kommt; aber von den entstehenden Verbindungen können nur solche unzersetzt bleiben, welche mit der flüssigen Masse zusammen beständig sind. So lange Silicium vorhanden ist, vermindert sich der Kohlenstoffgehalt nicht; es wird entstehendes Kohlenoxyd zersetzt werden unter Bildung von Silicat und Kohlenmetall. Das Siliciumeisen wirkt so reducirend, dass es aus dem normalen Eisenoxydulsilicat einen Theil des Eisens zu Metall reducirt. Das leichter reducirbare Phosphat kann nicht bestehen bleiben: es zersetzt sich mit Siliciummetall zu Silicat und Phosphormetall; eine Abnahme des Phosphors findet nicht statt, so lange Silicium vorhanden ist. Aehnlich wie durch Silicium der Phosphor wird das Eisen durch Mangan vor Oxydation geschützt; das Hauptprodukt der Oxydation ist zu Anfang zweifach kieselsaures Manganoxydul. Nach der Entfernung des Siliciums kann Kohlenoxyd auftreten mit einem gewissen Gehalte an Kohlensäure, welcher sich mit Abnahme des Kohlenstoffes im Eisen etwas vermehren wird. Phosphorsaures Mangan- oder Eisenoxydul bildet sich noch nicht in erheblichem Maasse, aber doch schon in deutlich merkbarer Menge: das entstehende wird grösstentheils durch das noch vorhandene Kohleneisen reducirt. Diese Reduction kann nur unter der Annahme dem Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure zugeschrieben werden, dass die reducirende Kraft des Gasgemenges bei Steigerung der Temperatur erheblicher wächst als die des Kohleneisens. Gegen die Annahme, dass Kohlenoxyd reducirend auf phosphorsaures Eisenoxydul wirke, spricht ferner der geringe Phosphorgehalt des aus den verschiedenen Schlacken ausgesuchten metallischen Eisens. Ist Kohleneisen das Reductionsmittel, so trifft das entstehende Phosphoreisen gleich mit Eisen zusammen und es ist keine Veranlassung vorhanden zur Bildung von an Phosphor reichem Eisen. Ist der Kohlenstoff verschwunden, so geht die Absonderung des phosphorsauren Eisens vor sich. Das Schwefeleisen bleibt auch nach der Entphosphorung unzersetzt. Nach Zusatz des Spiegeleisens nimmt der Phosphorgehalt des Eisens durch Reduction von phosphorsaurem Eisenoxydul durch Kohleneisen zu. Fig. 17 zeigt diese Veränderungen des Eisens und Fig. 18 die der Schlacke bei einem Versuche in Hörde. Die Schlacke, welche nicht selten Krystalle von $Ca_4P_2O_9$ enthält, wird

wegen ihres hohen Phosphorsäuregehaltes zu Dünger verarbeitet, die in Creusot auf Vanadinsäure [1]).

4) Uchatiusstahl. An den Bessemerstahl schliesst sich der von v. Uchatius im Jahre 1856 dargestellte Uchatiusstahl (sogenannter Erzstahl) an, der direkt aus dem Roheisen dargestellt wird, indem man granulirtes, aus Magneteisenstein erblasenes Roheisen mit Spatheisensteinpulver beschickt, die Beschickung im Graphittiegel schmilzt und den erhaltenen Stahl in Zaine giesst.

5) Siemens-Martinstahl [2]). Beim sog. Martiniren wird das Schmelzen auf der muldenförmigen Sohle eines Flammenofens mit Hülfe eines Siemens'schen Regenerativ-Gasofens oder Pernot-Ofens ausgeführt. Es wird eine Partie Roheisen eingeschmolzen und in das

Fig. 17.

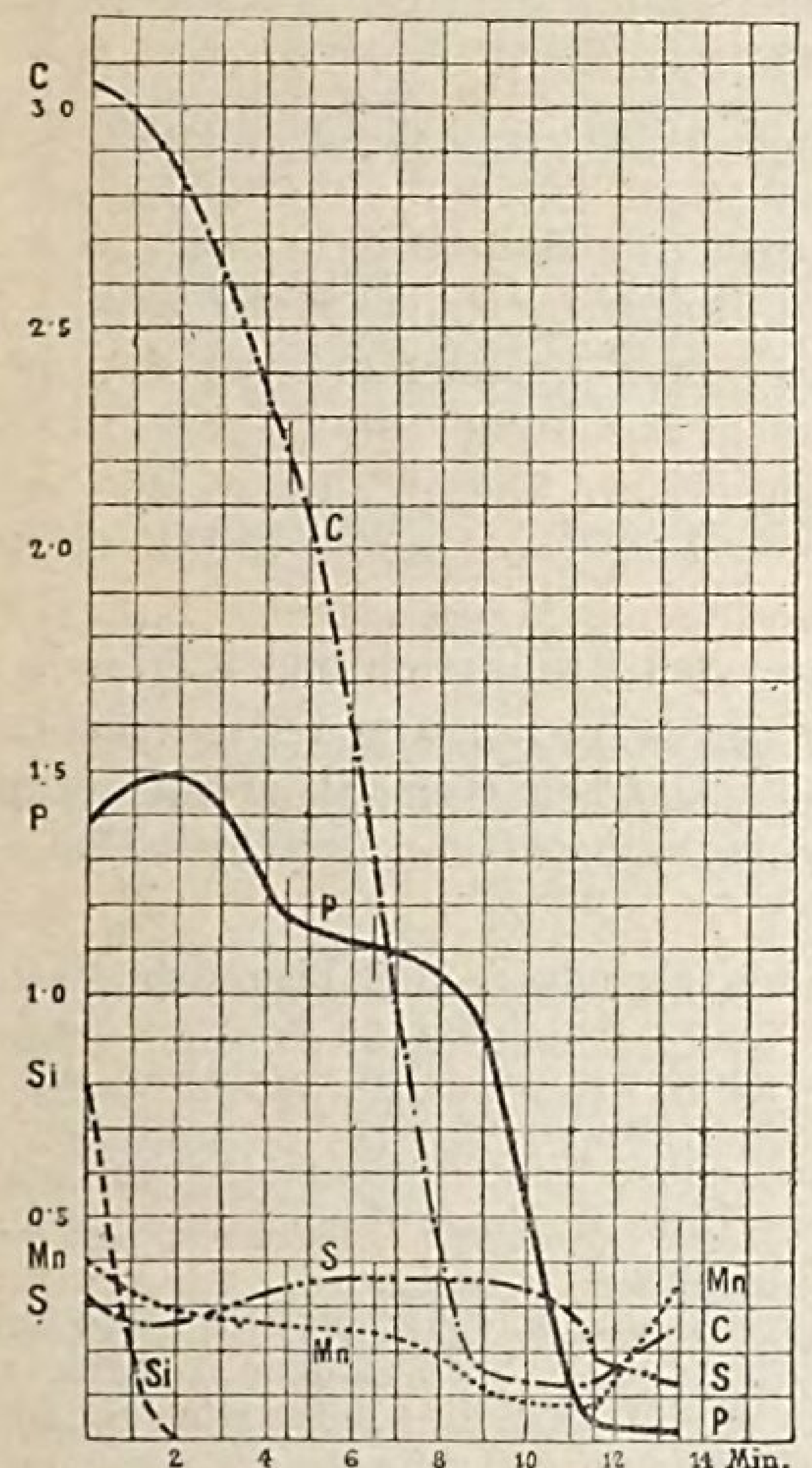
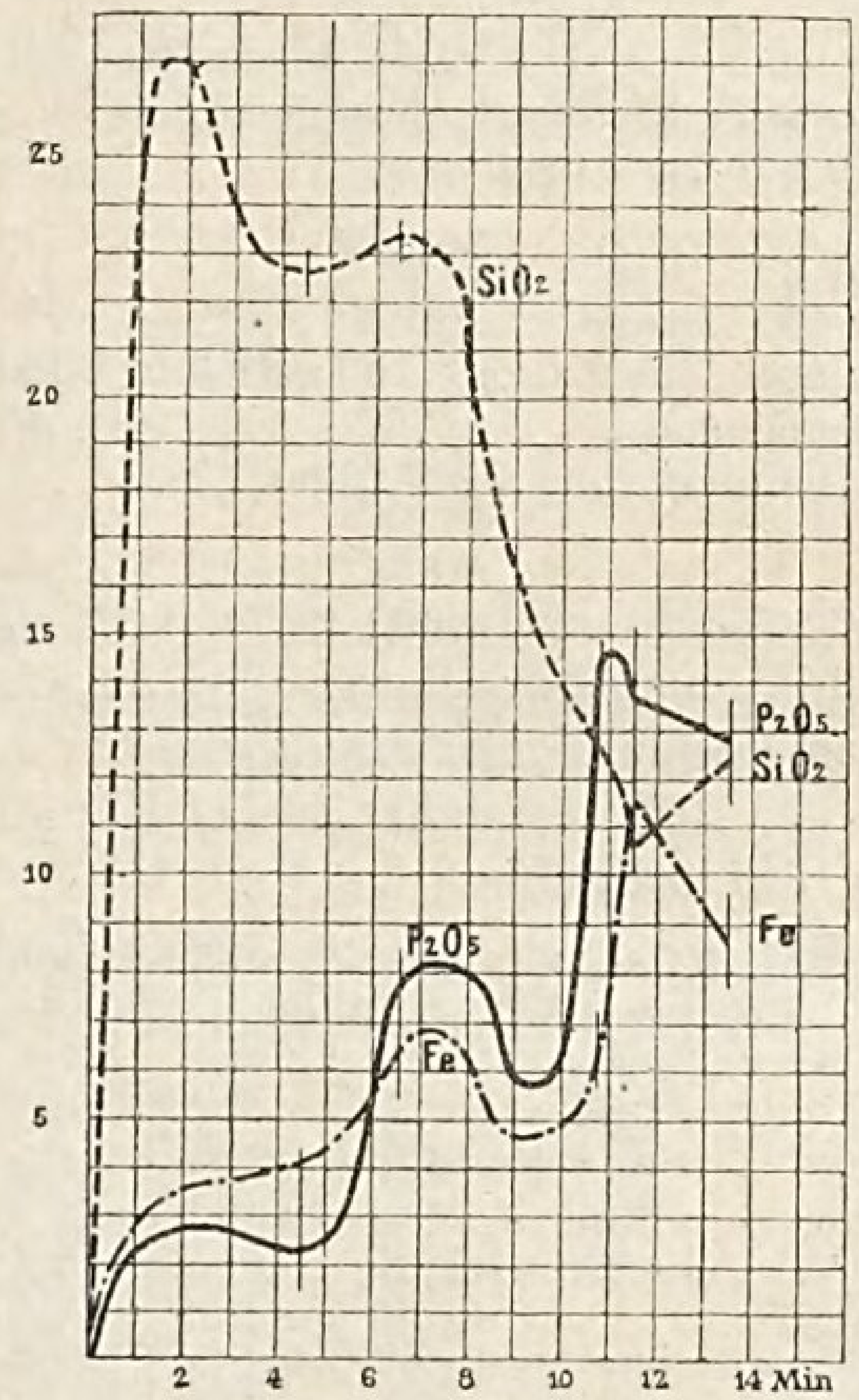


Fig. 18.



unter einer Schlackendecke stehende Bad in gewissen Zwischenräumen so lange Schmiedeeisen eingetragen, bis eine Schöpfprobe nachweist, dass die ganze Masse die sehnige Natur des Schmiedeeisens angenommen hat. Durch Zusatz einer bestimmten Menge Roheisen wird alsdann die Masse in Stahl verwandelt. Der Martinstahl ist Massegussstahl und dient zu Eisenbahnschienen, Bandagen und hauptsächlich Gewehrläufen. Den Verlauf dieses Siemens-Martinprocesses z. B. auf dem Walzwerke in Graz zeigt folgende Tabelle (siehe Seite 40).

Kohlungsstahl. II. Die zweite Hauptstahlart ist der Kohlungsstahl (Cementstahl), welcher durch anhaltendes Glühen von Stabeisen mit kohlehaltigen Substanzen, die häufig zugleich Stickstoff enthalten, dargestellt wird. Um normalen Cementstahl zu erzeugen, ist es nothwendig, gutes Stabeisen anzuwenden, wie es Schweden (namentlich Danemora) und der Ural liefert. Das schwedische Eisen (aus Magneteisenstein und

1) Vgl. J. 1882. 35 u. 38; 1883. 51; 1884. 43.
2) J. 1880. 63; 1882. 105; 1883. 98; 1884. 36 u. 103.

Einsatz	Eisen			Schlacke					
	C	Mn	Si	SiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO	CaO	MgO
6 Uhr 40. 1. Einsatz, bestehend aus: 2100 Kilogr. Vordernberger Roheisen (weiss), 1500 „ Löllinger Roheisen (grau), 1000 „ Stahlenden.									
Probe nach dem Einschmelzen	1,13	0,14	0,01	42,56	1,46	28,39	27,47	Sp.	—
9 Uhr 10. 2. Einsatz, bestehend aus: 500 Kilogr. Radreifen, 500 „ Drehspänen, 2000 „ altem Kesselblech, 1000 „ Altschienen.									
Probe nach dem Schmelzen des 2. Einsatzes .	0,69	0,11	—	42,94	1,53	22,23	31,47	—	—
11 Uhr 20. 3. Einsatz, bestehend aus: 3900 Kilogr. Altschienen.									
Probe	0,27	0,13	—	48,03	1,76	18,48	30,15	0,78	—
12 Uhr 20. Probe	0,20	0,12	—	47,87	2,34	19,53	29,99	—	—
1 Uhr 40. Probe	0,12	0,08	—	48,90	2,01	19,37	28,88	—	—
1 Uhr 45. Zusatz von 120 Kilogr. Silicium-Eisenmangan.									
Durchschnittsprobe des fertigen Eisens . . .	0,31	0,45	0,01	49,63	—	20,89	25,42	—	—

Rotheisenstein erblasen) gelangt in grosser Menge nach Frankreich und England, um dort in Cementstahl übergeführt zu werden, da das englische Eisen und selbst das beste nur zu gewöhnlichen Stahlsorten zu verwenden ist. Der Cementstahl (und neuerdings auch der Bessemerstahl) ist das Hauptmaterial der englischen Gussstahlfabrikation, die ihren Sitz in Sheffield hat.

Das Verfahren bei der Cementstahlfabrikation ist folgendes: Die Eisenstäbe werden schichtenweise mit dem kohlehaltigen Pulver (Cementirpulver) in thönerne Kästen eingelegt, diese werden luftdicht verschlossen. Zwei solche Kästen sind in einem Ofen angebracht, der mit Steinkohlen, selten mit Holz gefeuert wird und 6 Tage in der Rothglut bleibt, worauf man ihn erkalten lässt und die in Stahl verwandelten Stäbe herausnimmt. Ein Ofen enthält etwa 15 Tonnen Eisen. Durch Molekularwanderung dringen so bis 5 Proc. Kohlenstoff ohne Schmelzen des Eisens ein, die Einwirkung von Gasen tritt dagegen völlig zurück [1]).

Gerbstahl. Sowohl der Roh- als auch der Cementstahl sind sehr ungleichartig und lassen sich daher nicht direkt verarbeiten, sondern müssen vorher durch Gerben oder Raffiniren gleichartig gemacht werden. Das Gerben geschieht dadurch, dass man die rohen Stäbe zu dünnen flachen Stäben ausreckt, diese rothglühend in kaltes Wasser wirft, mehrere davon zu einem Bündel (eine Zange oder Garbe) zusammenlegt, weissglühend macht und dann wieder unter dem Hammer oder zwischen Walzen ausreckt. Der Gerbstahl führt, weil er auch zu Tuch- und Schafscheeren verwendet wird, den Namen Scheerenstahl. Das Gerben eignet sich besser für den Rohstahl als für den Cementstahl, bei dessen Raffination das Umschmelzen geeigneter ist.

Gussstahl. Der Gussstahl, welcher in der modernen Industrie zur Darstellung von Kanonen, Glocken, Eisenbahn-Radreifen (Bandagen, Tyres), Axen und anderen Theilen von Lokomotiven, Ankern, Gewehrläufen, Pumpenstangen und als Werkzeugstahl eine so wichtige Verwendung gefunden, wird durch Umschmelzen von Frischstahl (Herdfrischstahl und Flammenofenfrischstahl), Martinstahl, Bessemermetall oder Kohlungsstahl dargestellt. Durch zweckmässige Auswahl des einzuschmelzenden Materials lässt sich jede gewünschte Beschaffenheit des Gussstahls erlangen [2]).

Das Schmelzen des Stahles geschieht in feuerfesten Tiegeln (ohne Gebläse) entweder bei Glühfeuer von Koks oder mittels Steinkohlenflammenfeuer in nach Art der Glasöfen construirten Flammengefässöfen oder endlich mit Gasfeuerung und Siemens'schen Regeneratoren. Der geschmolzene Stahl wird in eiserne Barrenformen gegossen. Nach dem Erkalten werden die

1) J. 1879. 134; 1881. 35; 1882. 105.
2) Vgl. J. 1884. 131.

Stahlbarren wieder glühend gemacht und unter Hämmern oder zwischen Walzen ausgereckt; das so bearbeitete Metall heisst alsdann raffinirter Gussstahl. Derselbe ist weit vorzüglicher als Stahl aus demselben Eisen, welches aber durch Gerben von rohem Cementstahl bereitet wurde. In Preussen hat sich die Gussstahlfabrikation hauptsächlich auf das Ruhrsteinkohlenbecken concentrirt, und die bedeutendste Fabrik dort und wohl überhaupt Europas ist die von Fr. Krupp in Essen, deren Hauptmaterial Puddelstahl ist. Bei der Vollkommenheit des Gussstahles und der Möglichkeit dieses in Beziehung auf Festigkeit, Zähigkeit, Elasticität und Härte beste aller Materialien durch Giessen in die gewünschte Form bringen zu können, ist der Anwendung des Gussstahls ein grosses Feld geöffnet und der Maschinenconstruktion ein weites unschätzbares Mittel geboten.

Stahl aus Schmiedeeisen und Roheisen.

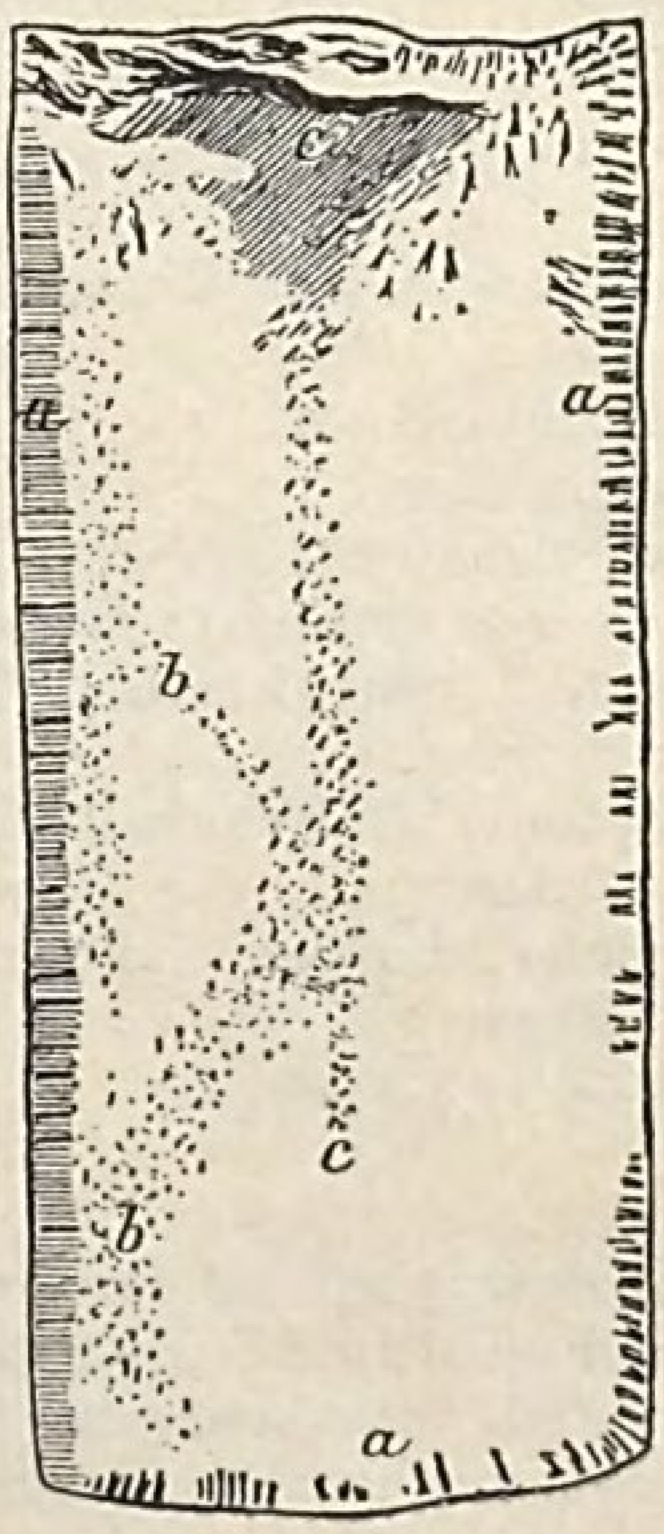
III. Eine dritte Stahlsorte — Flussstahl — ist die durch Zusammenschmelzen von Roheisen (Spiegeleisen) und Schmiedeeisen dargestellte. Die Zähigkeit, Härte und Schweissbarkeit des so erhaltenen Stahles — im J. 1867 auf der Pariser Ausstellung in der italienischen Abtheilung unter dem Namen Glisentistahl ausgestellt — sind von der Menge des zugesetzten Schmiedeeisens abhängig. In gewisser Hinsicht ist der Martinstahl hierher zu rechnen. — Als Schweissmittel für Gussstahl dient ein Gemisch von Borax mit Salmiak und Blutlaugensalz [1]).

Bemerkenswerth sind die Saigerungserscheinungen [2]) bei Gussblöcken; ein Stahlblock hatte z. B. oben und unten folgende Zusammensetzung:

	Kopf	Boden
Eisen	98,304	99,038
Kohlenstoff	0,760	0,350
Silicium	Spur	Spur
Schwefel	0,187	0,044
Phosphor	0,191	0,044
Mangan	0,558	0,514
	100,000	99,990

Flusseisen und Stahlgüsse enthalten nicht selten Hohlräume [3]), namentlich enthält die äussere Schicht zahlreiche Blasen *a* (Fig. 19). Die ferner im Innern vertheilten Blasen entstehen während der fortschreitenden Erkaltung, haben eine birnenförmige, mit der Spitze nach aussen gekehrte Gestalt und bilden die Reihe *b*, während die das sogenannte Lunkern bezeichnenden Hohlräume *c* in der Mitte des Gusses liegen und von oben nach unten abnehmen. *a* und *b* entstehen durch die Ausscheidung der im flüssigen Metall aufgelösten Blasen *c* in Folge der Verdichtung des Eisens beim Uebergang in den festen Aggregatzustand. Gegen die Bildung der Gase ist mit mehr oder minder Erfolg Mangan, Silicium und Magnesium verwendet. Gegen das „Lunkern", eine nur auf physikalischen Ursachen beruhende Erscheinung, sind natürlich chemische Mittel niemals in Vorschlag gebracht worden; dasselbe kann nur dadurch vollkommen beseitigt werden, dass ein sogenannter verlorener Kopf aufgegossen wird, dessen Inhalt, wie bei der Herstellung schwerer Stücke aus Gusseisen, durch Nachfüllen und Pumpen so lange flüssig erhalten wird, bis das Innere des eigentlichen Blockes oder Formstückes vollkommen erstarrt ist. Die Blasen enthalten wesentlich Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Fig. 19.



Verstählen.

Oftmals ist es zu gewissen technischen Zwecken hinreichend, weiches Eisen nur auf seiner Oberfläche in Stahl zu verwandeln. Diese Verstählung oder Einsatzhärtung wird ausgeführt, indem man den zu verstählenden Gegenstand auf der Oberfläche mittels Smirgel reinigt, ihn mit einem kohlehaltigen Cementirpulver einschichtet und in einem gewöhnlichen Windofen ohne Gebläse glüht. An der Oberfläche verwandelt man das Eisen in Stahl, indem

1) J. 1880. 47; 1882. 103.
2) J. 1882. 32; 1884. 98, 102 u. 120.
3) J. 1882. 94; 1883. 32; 1884. 121.

man dasselbe im glühenden Zustande mit Blutlaugensalzpulver oder mit einem Gemenge von Thon und Boraxpulver überstreut.

Eigenschaften des Stahls. Je nach der Art der Herstellung zeigt der Stahl verschiedene Eigenschaften, doch lassen sich mehrere derselben anwenden, um den Begriff Stahl festzustellen. Meist ist der Stahl von lichtgrauweisser Farbe, nicht sehr starkem Glanz, körnigem und gleichartigem Bruche, und von je dichterem Korne, je besser er ist. Die körnige Textur des Stahles ist charakteristisch; guter weicher Stahl zeigt nie die grobkörnige Textur des grauen Roheisens, noch das Sehnige des Schmiedeeisens. Gehärteter Stahl gleicht auf seiner Bruchfläche dem feinsten Silber und die Körner sind kaum mit unbewaffnetem Auge zu unterscheiden. Er lässt sich, gleich dem Schmiedeeisen, im glühenden Zustande schneiden und schweissen; nur ist er dabei vorsichtiger zu behandeln, um eine Entkohlung zu vermeiden. Er ist ferner schmelzbar wie Gusseisen und vereinigt deshalb die Vorzüge desselben mit denen des Schmiedeeisens. Durch Eintauchen von weichem Stahl in verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure wird die Textur desselben blossgelegt, welches Mittel zur Beurtheilung und Vergleichung der Qualität des Stahles anwendbar ist. — Sein specifisches Gewicht ist 7,62 bis 7,92. Es vermindert sich beim Härten (z. B. von 7,92 auf 7,55). Der Kohlenstoffgehalt beträgt 0,25 bis 2,0 Proc. Durch den grösseren Gehalt an Kohlenstoff nimmt die Festigkeit und Härte des Stahles zu. Der Stahl enthält keinen Graphit. Die sich als Elasticität äussernde Biegsamkeit, welche guter Stahl in hohem Grade besitzt, nimmt mit der Härte ab. Im glühenden Zustande abgelöscht, gewinnt der Stahl an Härte und Sprödigkeit, so dass er Glas ritzt und der Feile widersteht. Man nennt dies das Härten des Stahles. Ein polirtes Stahlstück nimmt bei allmählichem Erhitzen nach und nach verschiedene Farben (Anlauffarben) an. Durch das Erhitzen des Stahls bildet sich auf der Oberfläche desselben eine dünne Oxydschicht, welche die Farben dünner Schichten zeigt. Man nennt diese Operation,

Anlassen des Stahls. welche das farbige Anlaufen des Stahles zum Zweck hat, das **Anlassen** (Nachlassen). Zur richtigen Beurtheilung der Temperatur und des davon abhängigen Härtegrades bedient man sich der Anlauffarben. Da es ziemlich schwierig ist, ein Stahlstück gleichmässig zu erwärmen, so bedient man sich zuweilen zu diesem Zwecke der Metallbäder. Man benutzt verschiedene Legirungen von Zinn und Blei, die man bis auf ihren Schmelzpunkt erhitzt. In das geschmolzene Metall wird der glasharte Stahl so lange eingetaucht, bis er die Temperatur des Metallbades angenommen hat. Folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der Metallbäder, wie sie für das Anlassen schneidender Stahlinstrumente durch Erfahrung am zweckmässigsten befunden worden ist:

Name des Instruments	Metallbad		Schmelzpunkt	Anlauffarbe
	Pb.	Sn.		
Lanzetten	7	4	220°	blassgelb
Rasirmesser	8	4	228°	strohgelb
Federmesser	8,5	4	232°	morgenroth (braungelb)
Scheeren und harte Meissel	14	4	254°	braun mit Purpurflecken
Aexte, Hobeleisen, Taschenmesser	19	4	265°	purpurfarbig
Klingen, Uhrfedern, Crinolinefedern	48	4	288°	hellblau
Dolche, Bohrer, Rapiere, feine Sägen	50	2	292°	kaiserblumenblau
Hand-, Lochsägen	in kochendem Leinöl		316°	schwarzblau

Je niedriger man den Stahl erhitzt, um so härter, aber auch um so spröder bleibt er[1]). Es ist wohl nicht in Abrede zu stellen, dass noch andere Substanzen als Kohle, Eisen in Stahl umzuwandeln vermögen; das Härten des Eisen mittels Borax deutet darauf hin, dass der Kohlenstoff durch das der Kohlenstoffgruppe angehörige Bor, vielleicht auch durch Silicium ersetzt werden

1) Im Allgemeinen gibt man die gelbe Anlauffarbe Werkzeugen, welche sehr hart bleiben sollen, mithin allen zur Bearbeitung des Eisens und von harten Gesteinen dienenden, dann Rasirmessern, chirurgischen Instrumenten, Grabsticheln, Stempeln, Zieheisen u. dgl.; die purpurrothe Farbe meist den Werkzeugen zur Holzbearbeitung; die violette bis dunkelblaue Farbe erhalten Gegenstände, die zugleich Elasticität (Federhärte) besitzen sollen, wie Uhrfedern, Klingen, Sensen, Sicheln, Hand- und Lochsägen; vgl. J. 1876. 339; 1880. 82; 1884. 134.

Stahl mit anderen Metallen. könne. Ferner ist es ausser allem Zweifel, dass ausser dem Kohlenstoff Beimengungen anderer Metalle dem Stahl vorzügliche Eigenschaften ertheilen können; so verdankt der Wolframstahl, welcher seit einigen Jahren, namentlich in Steiermark, erzeugt wird, seine vorzüglichen Eigenschaften, die in besonderer Festigkeit und grosser Härte bestehen, dem Vorhandensein von Wolfram[1]). Proben von Wolframstahl (I) und Wolframeisen (II) aus Oesterreich hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

	I	II
Eisen	85,000	68,363
Wolfram	11,028	28,181
Mangan	1,493	0,986
Kobalt und Nickel	Spur	Spur
Silicium	0,263	0,233
Phosphor	0,007	0,008
Schwefel	Spur	Spur
Kohlenstoff	2,147	1,882
	99,938	99,653

Aehnliches behauptet man vom Titan- und vom Chromstahl, ob mit Recht, bleibe dahingestellt. Damascenerstahl. Eine berühmte Sorte des Stahls ist der Damascenerstahl, der zur Herstellung der Damascenerklingen dient, zu welchem jedoch das Rohmaterial aus Kabul in Afghanistan bezogen wird; er besitzt die Eigenschaft, wenn seine Oberfläche mit Säure geätzt wird, ungleichförmige Adern (Damascirung) zu zeigen; auch durch Umschmelzen verliert er diese Eigenschaft nicht. Man hat sie durch die Annahme zu erklären gesucht, dass der Kohlenstoff mit dem Eisen in verschiedener Weise verbunden sei, und dass diese verschiedenen Kohlenstoffverbindungen je nach ihrer grösseren oder geringeren Neigung zu krystallisiren sich trennen. Dieser Stahl (auch Wootz genannt) wird in Ostindien von den Eingebornen dargestellt, indem das nach einem sehr unvollkommenen Processe dargestellte Roheisen in zerhacktem Zustande mit 10 Proc. zerschnittenem Holze der *Cassia auriculata* gemengt, das Gemenge in Schmelztiegel gebracht und darin mit Blättern der *Asclepias gigantea* bedeckt wird; die Tiegel werden mit feuchtem Thon verstrichen und in einem Ofen bei möglichst niederer Temperatur ungefähr $2^1/_2$ Stunden lang erhitzt. Der erhaltene Stahl wird vor dem Ausschmieden nochmals erhitzt.

Bei zwei verschiedenen Proben von Wootz ergab die Analyse folgende Zusammensetzung:

Gebundener Kohlenstoff	1,333	0,0167
Graphit	0,312	0,0035
Silicium	0,045	0,0006
Schwefel	0,181	Spur
Aluminium	0	0
Phosphor	—	Spur
Arsen	0,037	0

Als Beispiel der Zusammensetzung einiger Stahlsorten[2]) seien folgende Analysen angeführt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Eisen	97,91	98,154	98,602	98,75	99,01	99,351
Kohlenstoff { Cγ	1,69	1,730	1,380	1,02	0,41	0,532
Kohlenstoff { Cβ		0,010	Spur	0,15	0,08	
Silicium	0,03	0,202	0,006	0,04	—	0,032
Schwefel	Spur	0,003	—	—	—	0,001
Phosphor	—	—	Spur	—	—	0,001
Mangan	—	—	0,012	—	—	—
Kupfer	0,37	—	—	—	—	—
	100,00	100,000	100,000	100,00	99,5	99,917

1) Raffinirter Gerbstahl von Siegen. 2) Gussstahl von Schmalkalden. 3) Puddelstahl. 4) Russische Gussstahlkanone. 5) Cementstahl von Elberfeld. 6) Kruppstahl.

Stahlstich. Zum Graviren und Aetzen von Stahl (Siderographie) benutzt man Platten aus Gussstahl, entkohlt sie auf der Oberfläche, um sie zum Graviren geeignet zu machen und verwandelt sie nach dem Graviren wieder in Stahl. Eine solche Platte dient als Matrize, um mittels

1) J. 1884. 8.

2) J. 1880. 60; 1882. 17, 25 u. 101; 1883. 123. Ueber die Anforderungen an Schienenstahl vgl. J. 1882. 19; 1883. 28; 1884. 135 u. 140.

derselben Patrizen anzufertigen, die zur beliebigen Uebertragung des Stiches auf andere Platten benutzt werden. Zur Anfertigung der Patrizen dient eine Walze aus Gussstahl, die eine so grosse Oberfläche besitzen muss, dass diese die Platte gerade bedeckt. Die Walze wird auf der Oberfläche entkohlt und sodann gegen die Matrize gepresst, sodass die Zeichnung erhaben auf der Matrize zum Vorschein kommt. Die Patrize wird darauf gehärtet und kann nun benutzt werden, um auf Kupfer oder weich gemachte Stahlplatten die Zeichnung zu übertragen. Anstatt des Gravirens der Platten wendet man auch das Aetzen an, zeichnet wie gewöhnlich und ätzt sodann die Zeichnung in den Stahl mittelst einer Aetzflüssigkeit ein; als solche benutzt man Salpetersäure oder salpetersaures Silberoxyd oder schwefelsaures Kupferoxyd. Eine vorzügliche Aetzflüssigkeit ist eine Auflösung von 2 Th. Jod und 5 Th. Jodkalium in 40 Th. Wasser.

Beachtenswerth ist noch folgende, von der internationalen Commission 1876 vorgeschlagene Bezeichnung des

Technisch verwerthetes Eisen

- leicht schmelzbar, nicht schmiedbar: Roheisen
 - mit Graphit: graues Roheisen
 - mit amorphem Kohlenstoff: weisses Roheisen
- schmiedbar, schwer schmelzbar: schmiedbares Eisen
 - in flüssigem Zustande erhalten: Flusseisen
 - härtbar: Flussstahl
 - nicht härtbar: Flussschmiedeeisen (kurz Flusseisen)
 - in nichtflüssigem Zustande erhalten: Schweisseisen
 - härtbar: Schweissstahl
 - nicht härtbar: Schweissschmiedeeisen (kurz Schweisseisen)

Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die geförderten Eisenerz- und Kohlenmengen und die daraus gewonnenen Roheisen- und Stahlmengen. Deutschland nimmt darin die 3. Stelle ein.

Land	Eisenerz		Roheisen		Stahl		Kohle	
	Jahr	Tonnen	Jahr	Tonnen	Jahr	Tonnen	Jahr	Tonnen
Grossbritannien . .	1882	16 893 032	1882	8 629 180	1882	2 295 803	1882	159 003 977
Vereinigte Staaten .	1882	9 144 000	1882	4 697 296	1882	1 764 479	1882	88 252 415
Deutschland . . .	1882	8 150 162	1882	3 170 957	1882	1 050 000	1882	65 332 925
Frankreich . . .	1882	3 500 000	1882	2 033 104	1882	453 783	1882	20 803 332
Belgien	1882	250 000	1882	717 000	1882	200 000	1882	17 485 000
Oesterreich-Ungarn	1881	1 050 000	1881	523 571	1882	225 000	1881	15 304 813
Russland	1880	1 023 883	1880	448 514	1880	307 382	1880	3 292 212
Schweden . . .	1881	826 254	1881	435 489	1881	52 234	1882	250 000
Spanien	1882	5 000 000	1880	85 939	1873	216	1880	847 128
Italien	1882	350 000	1882	25 000	1876	2 800	1874	182 500
Andere Länder . .	1882	1 016 000	1882	101 600	1882	20 320	1882	8 128 000
Zusammen		47 203 331		20 867 650		6 372 017		378 882 302

Für die Jahre 1880 bis 1882 ergibt sich die Produktion der deutschen Eisen- und Stahlindustrie mit Einschluss Luxemburgs:

	1880	1881	1882
Eisenerzbergbau.			
Producirende Werke	839	856	849
Eisenerz-Produktion Tonnen	7 238 640	7 573 772	8 263 254
Werth Mark	34 453 491	36 085 533	39 181 662
Arbeiter	35 814	36 891	38 783

	1880	1881	1882
Roheisen-Produktion.			
Producirende Werke	140	139	137
Holzkohlenroheisen . . . Tonnen	45 319	44 564	42 230
Koksroheisen . . . „	2 679 136	2 861 165	3 335 358
Roheisen aus gemischtem Brennstoff . „	4 582	8 280	3 218
Roheisen überhaupt . . . „	2 729 038	2 914 009	3 380 806
Werth Mark	163 390 380	163 974 681	195 708 409
Werth für die Tonne „	59,87	56,27	57,89
Verarbeitete inländische Erze Tonnen	6 164 994	6 538 877	7 482 897
„ ausländische Erze . . . „	496 816	628 238	717 743
Arbeiter	21 117	21 387	23 015
Vorhandene Hohöfen	314	313	316
Hohöfen in Betrieb	246	251	261
Betriebsdauer dieser Oefen Wochen	10 975	11 362	12 087
Giesserei-Roheisen . . . Tonnen	211 428	246 971	272 151
Werth Mark	13 448 189	14 743 130	17 639 300
Werth für die Tonne „	63,61	59,70	64,81
Bessemer-Roheisen . . . Tonnen	731 538	886 750	1 153 083
Werth Mark	52 425 903	59 710 238	72 089 415
Werth für die Tonne „	71,67	67,34	62,52
Puddel-Roheisen . . . Tonnen	1 732 750	1 728 952	1 901 541
Werth Mark	90 684 405	83 688 237	99 842 668
Werth für die Tonne „	52,34	48,40	51,51
Gusswaaren I. Schmelzung . . . Tonnen	36 874	34 642	37 195
Werth Mark	5 814 217	4 877 157	5 209 340
Werth für die Tonne „	157,68	140,79	140,05
Eisengiesserei.			
Producirende Werke	1 034	1 058	1 061
Arbeiter	35 667	37 197	40 605
Kupolöfen vorhanden	1 914	1 959	1 966
„ in Betrieb	1 452	1 547	1 547
Flammöfen vorhanden	137	133	135
„ in Betrieb	102	101	109
Andere Oefen vorhanden	302	374	411
„ „ in Betrieb	239	300	343
Verschmolzenes Roh- und Brucheisen . Tonnen	583 352	643 937	725 127
Davon inländisches Eisen . . . „	335 363	411 032	474 867
Summe Gusswaaren	514 847	560 222	625 477
Werth Mark	94 716 179	101 952 033	114 517 652
Werth für die Tonne „	183,97	181,99	183,09
Schweisseisenwerke (Schmiedeeisen und Stahl).			
Producirende Werke	335	345	335
Arbeiter	51 185	53 405	57 190
Frischfeuer vorhanden	220	216	205
„ in Betrieb	160	161	153
Puddelöfen vorhanden	2 226	2 233	2 290
„ in Betrieb	1 635	1 710	1 849
Schweissöfen vorhanden	1 208	1 252	1 305
„ in Betrieb	871	939	1 002
Wärm- und Glühöfen vorhanden	510	558	607
„ „ „ in Betrieb	425	480	526
Cementstahlöfen vorhanden	9	8	6
„ in Betrieb	4	2	5
Rennfeuer vorhanden	17	21	10
„ in Betrieb	13	19	8

	1880	1881	1882
Andere Oefen und Feuer vorhanden	321	310	255
„ „ „ „ in Betrieb	283	268	228
Summe aller Fabrikate	1 358 470	1 421 792	1 586 153
Werth Mark	200 514 281	207 375 570	243 775 079
Werth für die Tonne „	147,60	145,86	153,69
Flusseisenwerke.			
Producirende Werke	53	66	75
Arbeiter	20 116	23 831	27 974
Bessemerbirnen vorhanden	60	69	77
„ in Betrieb	43	61	60
Flammöfen — Flussöfen vorhanden	44	48	60
„ „ in Betrieb	30	29	41
Tiegelöfen zur Erzeugung von Flusseisen vorhanden	27	18	6
„ „ „ „ „ in Betrieb	13	6	4
Gussstahlöfen vorhanden	272	303	306
„ in Betrieb	120	162	163
Kupolöfen vorhanden	108	121	131
„ in Betrieb	72	97	95
Flammöfen vorhanden	24	25	22
„ in Betrieb	2	6	4
Ausheizöfen vorhanden	9	3	4
„ in Betrieb	3	2	4
Wärm- und Glühöfen vorhanden	557	626	609
„ „ „ in Betrieb	359	371	389
Andere Oefen vorhanden	64	47	53
„ „ in Betrieb	42	35	45
Verarbeitetes Eisenmaterial Tonnen	889 724	1 224 528	1 430 828
davon inländisches Bessemer-Roheisen „	563 412	759 558	853 552
davon ausländisches „ „ „	92 072	105 854	123 109
davon inländisches Spiegeleisen . . „	54 524	115 520	133 892
davon ausländisches „ . . „	42	10	35
davon inländischen Ferromangan . . „	3 168	4 098	4 657
davon ausländischen „ . . „	324	733	901
Summe der Flusseisen-Fabrikate . . . „	660 591	897 425	1 074 806
Werth Mark	136 412 937	173 687 832	211 549 405
Werth für die Tonne „	206,50	193,54	196,83
Kohlen-Produktion.			
Steinkohlen Tonnen	46 973 566	48 688 161	52 118 595
Werth Mark	245 664 916	252 251 847	267 859 377
Werth für die Tonne „	5,23	5,18	5,18
Arbeiter	178 799	186 335	195 958
Braunkohlen Tonnen	12 144 469	12 852 324	13 259 616
Werth Mark	36 710 013	38 122 191	36 155 570
Werth für die Tonne „	3,02	2,97	2,72
Arbeiter	25 358	25 563	25 546

Die Preise stellten sich im April 1885 wie folgt:

Kohlen und Koks:

Flammkohlen	5,60 bis 6,00	Mark
Kokskohlen, gewaschen	3,00 „ 3,60	„
„ feingesiebte	2,80 „ 3,00	„
Koks für Hohofenwerke	6,50 „ 7,20	„
„ „ Bessemerbetrieb	7,20 „ 8,00	„

Erze:		
Rohspath	8,30 bis	9,00 Mark
Gerösteter Spatheisenstein	11,00 „	11,50 „
Siegener Brauneisenstein, phosphorarm	9,50 „	10,00 „
Nassauischer Rotheisenstein mit etwa 50 Proc. Eisen	8,50 „	9,00 „
Roheisen:		
Giessereieisen Nr. I	58,00 „	61,00 „
„ „ II	54,00 „	56,00 „
„ „ III	51,00 „	52,00 „
Qualitäts-Puddeleisen	42,00 „	47,00 „
Ordinäres „	42,00 „	43,00 „
Bessemereisen, deutsches Siegerländer, graues	46,00 „	47,00 „
Westfälisches Bessemereisen	50,00 „	52,00 „
Stahleisen, weisses, unter 0,1 Proc. Phosphor	45,00 „	46,00 „
Luxemburger, ab Luxemburg	35,00 „	36,00 „
Gewalztes Eisen:		
Stabeisen, westfälisches	106,00 „	112,00 „
Bleche, Kessel-	155,00 „	160,00 „
„ secunda	145,00 „	150,00 „
„ dünne	150,00 „	155,00 „
Draht, Bessemer-	112,00 „	115,00 „

Mangan.

Vorkommen. Das wichtigste Manganerz ist der Braunstein MnO_2, welcher in der Regel geringe Mengen von Baryt, Kieselerde und Wasser, nicht selten auch grössere Mengen von Nickel, Kobalt und Thallium enthält. Ausserdem sind von bisweilen angewendeten Manganerzen anzuführen der Braunit Mn_2O_3, der Manganit Mn_2O_3,H_2O, der Hausmannit Mn_3O_4, dessen Manganoxydul zum Theil ersetzt ist durch Kali, Baryt, Magnesia, Kupferoxydul und Manganspath $MnCO_3$. Der Braunstein des Handels ist fast durchweg ein aufbereitetes Gemenge von Pyrolusit mit Hausmannit, Braunit und anderen Manganerzen.

Darstellung[1]. Mangan wird durch Reduction von Manganerzen in Tiegeln hergestellt, neuerdings aber mit einem grösseren oder geringeren Eisengehalte als Ferromangan[2]) in Hohöfen unter Zusatz von reichlich Kalk. Das Mangan hat eine grosse Neigung, in die Schlacke zu gehen, so dass bei einem guten Hohofenbetriebe stets 40 bis 50 Proc. des Mangangehaltes der Erze in der Schlacke wieder zu finden sind und beträgt der Gehalt derselben an metallischem Mangan 6 bis 9 Proc. Einen höheren Mangangehalt als 60 Proc. der Erze überzuführen, ist nicht lohnend, da einestheils der Koksverbrauch zu hoch wird und die Produktion zurückgeht, anderentheils aber das Spiegeleisen selbst bei höherem Mangangehalte durch Aufnahme von Silicium graue Stellen bekommt.

	Ferromangan			Rohmangan
	I	II	III	
Kohlenstoff	6,21	6,60	5,874	6 bis 6,5 Proc.
Silicium	0,28	0,093	0,210	0,5 „ 1,2
Phosphor	0,06	0,30	0,305	—
Kupfer	0,14	—	0,090	—
Mangan	69,64	81,24	57,608	90 bis 92
Eisen	23,25	12,00	35,031	0,5 „ 1,5
Kobalt	—	—	0,070	—

1) J. 1877. 10; 1878. 12; 1880. 9; 1881. 20, 61; 1882. 17; 1884. 146.
2) C. Prieger in Wiesbaden stellte Ferromangan 1862 zuerst im Grossen dar.

Kupfermanganlegirungen wurden zuerst (1848) von Gersdorff, dann von Schröter in Wien hergestellt, durch Erhitzen eines Gemenges von Kupfer, Manganoxyd und Kohle im Tiegel. Sie sind dehnbar, sehr hart, politurfähig, ihre Farbe ist weiss bis rosa. Manhes benutzte dieselben um bei der Affinirung des Kupfers das Kupferoxydul zu reduciren, so dass hier die Manganlegirung eine dem Ferromangan in der Stahlfabrikation entsprechende Rolle spielt. Manganneusilber aus 80 Proc. Kupfer, 15 Proc. Mangan und 5 Proc. Zink ist weiss, lässt sich gut verarbeiten und nimmt eine schöne Politur an.

Kobalt.

Metallisches Kobalt. Das Kobalt kommt hauptsächlich als Speiskobalt $CoAs_2$ und als Kobaltglanz CoAsS vor. In neuerer Zeit stellt man in Iserlohn und auf dem sächsischen Blaufarbenwerke Pfannenstiel bei Aue und im Staate New-Jersey metallisches Kobalt im Grossen dar. Es besitzt eine fast silberweisse Farbe mit einem Stich ins Röthliche, hat lebhafteren Metallglanz als Nickel und lässt sich gut poliren. Durch Elektrolyse oder durch Reduction aus dem reinen Oxyd erhalten, ist es geschmeidig und dehnbar, dagegen unter den gewöhnlichen Umständen geschmolzen, ist das Kobalt porös und krystallinisch und gestattet weder eine Behandlung mit dem Hammer noch ein Auswalzen. Nach Th. Fleitmann ist die Ursache dieses Mangels an Dehnbarkeit eine Absorption von Kohlenoxydgas, und lässt sich durch Zusatz von 0,1 Proc. Magnesium beseitigen. Erst in sehr hoher Temperatur schmilzt es. In der Weissglühhitze lässt sich Stahl und Eisen mit Kobalt zusammenschweissen und auf beiden Seiten mit Kobalt plattirtes Eisen zu den dünnsten Nummern auswalzen. Von verdünnten Säuren wird es langsam, von Salpetersäure und Königswasser leichter aufgelöst [1]).

Kobaltfarben. Die auf Kobaltfarben zu verarbeitenden Erze werden geröstet und heissen dann Safflor oder Zaffer. Je nach der Reinheit der gerösteten Kobalterze unterscheidet man ordinäre (SO), mittlere (MS) und feine (FS und FFS) Safflore. Sie bestehen wesentlich aus Kobaltoxyd, Arsen, Nickel, mit Spuren von Mangan-, Wismuthoxyd u. s. w. In Schweden stellt man Safflore durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium dar. Man stellt aus dem Safflor dar: die Smalte, das Kobaltultramarin, das Coeruleum (Coelin) und das Rinmann'sche Grün (Kobaltgrün, Sächsischgrün), an welche sich das Kobaltgelb, das Kobaltviolet und die Kobaltbronze anschliessen.

Smalte. Bekanntlich werden Gläser durch Kobaltverbindungen blau gefärbt. Schmilzt man Zaffer (unreines Kobaltoxydul) mit Kieselerde und Kali zusammen, so erhält man ein intensiv blaues Glas, welches im feingemahlenen Zustande unter dem Namen Smalte bekannt ist [2]). Man stellt die Smalte auf den Blaufarbenwerken dar, indem man die gerösteten Kobalterze mit Quarzsand und Potasche in Häfen in einem Glasofen zusammenschmilzt; das erhaltene Glas wird, sowie es aus dem Ofen kommt, abgelöscht, wodurch es mürbe wird und zerfällt. Darauf wird das Glas in Pochwerken gepocht und mit Wasser auf Mühlen fein gemahlen. Das feingemahlene Pulver lässt man mit Wasser in Waschfässern stehen, was sich zuerst absetzt, ist das gröbere Streublau (Streusand), welches auf die Mühle zurückgegeben oder in den Handel

1) J. 1880. 171; 1882. 120; 1883. 149; 1884. 150.

2) Von Schürer Mitte des 16. Jahrhunderts entdeckt. Derselbe verkaufte sein Geheimniss an Engländer, welche Farbemühlen anlegten und das Kobalt aus Sachsen kommen liessen. Zu gleicher Zeit entstanden in Böhmen 11 Farbemühlen. Alle diese Werke gingen aber ein, als Kurfürst Johann I. die Kobaltausfuhr aus Sachsen verbot und selbst die noch bestehenden Blaufarbenwerke bei Schneeberg anlegte.

gebracht wird. Aus der trüben Flüssigkeit setzen sich nach und nach ab Couleur (gröberes Pulver), Eschel und Sumpfeschel. Durch wiederholtes Mahlen und Auswaschen stellt man aus der gewöhnlichen Smalte verschiedene Sorten dar. Die beste, d. h. die kobaltreichste Sorte heisst Königsblau. Ludwig fand in 100 Theilen

	norwegischer Smalte	deutscher Smalte	
	höhere Couleur	hohe Eschel	grobe blasse Couleur
Kieselsäure	70,86	66,20	72,11
Kobaltoxydul	6,49	6,75	1,95
Kali und Natron	21,41	16,31	1,80
Thonerde	0,43	8,64	20,04

Ausserdem finden sich darin kleine Mengen von Eisenoxydul, Kalk, Nickeloxydul, Arsensäure, Kohlensäure und Wasser, mitunter auch Blei- und Eisenoxyd. Die Potasche kann in der Smaltefabrikation nicht durch Soda ersetzt werden, weil Kobalt-Natriumgläser niemals rein blau gefärbt sind.

Da bei dem Rösten der Kobalterze das Rösten nicht lange genug fortgesetzt wird, um das in den Erzen enthaltene Nickel zu oxydiren, so schmilzt dieses Metall in den Häfen mit den noch vorhandenen Metallen und dem Arsen zu einer Masse zusammen, welche Kobaltspeise genannt wird. Sie ist von weisser, ins Röthliche gehender Farbe, starkem Metallglanz und feinkörnigem Bruch und besteht aus 40 bis 56 Proc. Nickel, 26 bis 44 Proc. Arsen, ausserdem aus Kupfer, Eisen, Wismuth, Schwefel u. s. w. Eine aus dem sächsischen Erzgebirge stammende Speise bestand nach einer von R. Wagner (1870) ausgeführten Analyse aus:

Kobaltspeise.

Nickel	48,20
Kobalt	1,63
Wismuth	2,44
Eisen	0,65
Kupfer	1,93
Arsen	42,08
Schwefel	3,07

Anwendung der Smalte.

Man benutzt die Smalte zum Bläuen des Papiers, der Leinwand und der Baumwollzeuge und der Stärke, zum Blaufärben des Krystallglases, der Porzellan- und Fayencewaaren, und des Emails u. s. w. Wegen ihrer Härte eignet sie sich nicht besonders zum Bläuen des Papiers, da ein mit Smalte gebläutes Papier die Feder stumpf macht. In den Zuckerrohrplantagen bedient man sich der Streublausorten zum Vertilgen schädlicher Insekten. In der neueren Zeit ist die Smalte in ihrer Anwendung zum Bläuen zum grossen Theil durch das künstliche Ultramarin verdrängt worden.

Kobaltultramarin.

Das Kobaltultramarin, Leithener oder Thénard's Blau *(Bleu Thénard)* ist eine aus Thonerde und Kobaltoxydul (Kobalt-Aluminat) bestehende Farbe. Man stellt das Kobaltultramarin dar, indem man eine Alaunlösung mit der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mischt und dann durch Natriumcarbonat fällt oder sofort Natriumaluminat mittels Chlorkobalt zersetzt. Der aus Thonerdehydrat und Kobaltoxydulhydrat bestehende Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und anhaltend geglüht. Nach Louyet soll man das gallertartige Thonerdehydrat mit phosphorsaurem und arsensaurem Kobaltoxydul mengen, worauf schon in der Rothglühhitze die blaue Farbe entsteht. Die Gegenwart von Phosphorsäure oder Arsensäure begünstigt die Verbindung der Thonerde mit dem Kobaltoxydul und erhöht die Schönheit des Kobaltultramarins. Die Farbe desselben kommt bei Tageslicht dem Ultramarin fast ganz gleich, bei künstlichem Lichte erscheint sie aber, wie die meisten Kobaltfarben, schmutzig violet. Diese Verbindung ist luft- und feuerbeständig und wird in der Wasser-, Oel- und Porzellanmalerei benutzt. Man verwendet sie ferner in der Fabrikation künstlicher Blumen, so wie beim Druck von Banknoten und Staatspapieren, da die mit Kobaltultramarin gedruckte Schrift photographisch nicht reproducirt werden kann.

Coelin.

Das Coelin (Coeruleum, *Bleu céleste*) ist eine neue lichtblaue Farbe für die Oel- und Aquarellmalerei, welche die Eigenschaft besitzt, beim Lampenlichte nicht violet zu erscheinen. Es ist Kobalt-Stannat ($SnCoO_3$) gemengt mit Zinnsäure und Gyps und besteht aus 49,6 Th. Zinnoxyd, 18,6 Th. Kobaltoxydul und 31,8 Th. Gyps.

Rinman'sches Grün.

Das Rinman'sche Grün (Kobaltgrün, Zinkgrün, Sächsischgrün) ist die dem Kobaltultramarin entsprechende grüne Verbindung, in welcher die Thonerde durch Zinkoxyd ersetzt ist. Man stellt diese Farbe dar, indem man Zinkvitriollösung mit Kobaltoxydullösung mengt, das Gemenge vermittels Natriumcarbonat fällt, den Niederschlag auswäscht, trocknet und glüht. Neuerdings verwendet man zur Darstellung von Kobaltgrün Chlorroseokobaltiak ($Co_2Cl_6 + 10NH_3$), indem man dasselbe mit Zinkweiss mischt und das Gemisch bei schwacher

Rothglut erhitzt, so lange noch Chlorzinkdämpfe entweichen. Es besteht ungefähr aus 88 Th. Zinkoxyd und 12 Th. Kobaltoxydul.

Kobaltoxydul. Das in der Porzellan- und Glasmalerei angewendete Kobaltoxydul (Kobaltoxyd) stellt man theils auf trockenem, theils auf nassem Wege dar. Ersteren schlägt man in England und Norwegen, letzteren in Sachsen und auf den tunaberger Kobaltwerken in Schweden ein. Das schwarze Kobaltoxyd des Handels (RKO) besteht zum grössten Theile aus reinem Kobaltoxyd (Co_2O_3) und wird wahrscheinlich dargestellt, indem man Kobaltoxydulhydrat oder kohlensaures Kobaltoxydul bei Zutritt der Luft längere Zeit erhitzt. Der grösste Theil des im Handel vorkommenden Kobaltoxydes wird in den Nickelfabriken als Nebenprodukt auf nassem Wege dargestellt. Man unterscheidet RKO Hyperoxyd, PKO phosphorsaures Oxydulhydrat, AKO arsensaures Oxydulhydrat, KOH kohlensaures Oxydulhydrat. Geglühtes phosphorsaures Kobaltoxydul (von der Formel $2CoO, P_2O_5$) wird als violete Farbe unter dem Namen Kobaltviolet beim Tapetendruck und in der Zeugdruckerei angewendet. Wolframsaures Kobaltoxydul (geglüht) ist neuerdings als blaue Farbe empfohlen worden.

Chemisch reines Kobaltoxydul, wie es bisweilen zur Erzeugung zarter Farben angewendet werden muss, stellt man am besten dar, indem man 1 Th. geröstetes und gepulvertes Kobalterz und 2 Th. Kaliumbisulfat erhitzt, bis keine Schwefelsäure mehr entweicht. Die erkaltete Masse, welche aus schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Kobaltoxydul und unlöslichen arsensauren Salzen besteht, wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung zur Abscheidung des möglicherweise vorhandenen Eisens mit etwas Kobaltoxydulhydrat digerirt. Die vom ausgeschiedenen Eisenoxydulhydrat abfiltrirte Lösung wird durch Natriumcarbonat gefällt und der entstandene Niederschlag nach dem Auswaschen geglüht.

Salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kalium. Das salpetrigsaure Kobalt-Kalium, Kobaltgelb oder Fischer's Salz $Co(NO_2)_3 + 3KNO_2$ wurde zuerst von Fischer in Breslau durch Vermischen einer Kobaltoxydullösung mit salpetrigsaurem Kalium dargestellt. Es erscheint als gelber, krystallinischer Niederschlag, dessen Farbe vollkommen der des *Jaune indien* (euxanthinsaure Magnesia) ähnlich ist. Man stellt die gelbe Verbindung dar, indem man aus salpetersaurem Kobalt-Kalium durch einen geringen Ueberschuss von Kalilauge rosenrothes Kobalt-Kaliumhydroxyd fällt und in den Brei Stickstoffoxyd leitet oder einfacher, indem man Dämpfe von Untersalpetersäure in eine mit etwas Kalilauge versetzte Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul leitet, wo alles Kobalt in Kobaltgelb übergeführt wird. Da das salpetrigsaure Kobaltoxydul-Kali auch aus unreinen Kobaltoxydullösungen vollkommen frei von Nickel, Eisen u. s. w. gefällt wird, so ist es auch in der Porzellan- und Glasmalerei allen anderen Kobaltpräparaten vorzuziehen, wenn es sich um die Herstellung rein blauer Töne handelt.

Kobaltbronze. Kobaltbronze, ein dem violetten Chromchlorid sehr ähnliches metallglänzendes, violettes, schuppiges Pulver, kommt seit einiger Zeit aus dem Blaufarbenwerke Niederpfannenstiel bei Aue (Königreich Sachsen) in den Handel und ist phosphorsaures Kobaltoxydul-Ammoniak.

Nickel.

Nickel, dessen Vorkommen. Das Nickel kommt in folgenden Nickelerzen vor: dem Kupfernickel (Rothnickelkies) NiAs, dem Antimonnickel NiSb, dem Weissnickelkies $NiAs_3$ und überhaupt den nickelreichen Abarten des Speiskobalts, dem Nickel- oder Haarkies NiS und dem Nickelantimonglanz $NiS_2 + Ni(Sb, As_2)$. In Neucaledonien kommt der Garnierit (Pimelit oder Numeït), ein Nickel-Magnesiumhydrosilicat (mit 11 bis 16 Proc. Ni) vor, welches gegenwärtig wohl das wichtigste Nickelerz ist. Zu Rewdansk am Ural findet sich kieselsaures Nickeloxydulhydrat als Rewdanskit. Häufig ist auch ein mit Nickelerzen imprägnirter Magnetkies und Schwefelkies Gegenstand der Nickelgewinnung, auch die Kobaltspeise der Blaufarbenwerke (vgl. S. 49) und gewisse bei manchen Kupferhüttenprocessen erzeugte Produkte, so z. B. der Nickelvitriol, der bei der Verhüttung des Kupferschiefers in Mansfeld als Nebenprodukt auftritt. Auch in manchen Braunsteinsorten findet sich Nickel[1]) sowie in gewissen Magneteisensteinen.

1) In England stellte man früher aus den Rückständen der Chlorbereitung mittels Braunstein Kobalt und Nickel dar. Nach Gerland gäbe 1 Tonne Braunstein durchschnittlich 2,5 Kil. Nickel und 5 Kil. Kobalt.

Gewinnung des Nickels.

Die im Mineralreiche sich findenden Nickelverbindungen dienen, mit Ausnahme der caledonischen Erze, im reinen Zustande höchst selten zur Darstellung des Nickels; in den meisten Fällen kommen die Nickelerze mit anderen Erzen oder erdigen Substanzen gemengt vor, sodass ähnlich wie bei der Kupfergewinnung der eigentlichen Nickeldarstellung meist ein Concentrationsschmelzen vorausgeht. Als Concentrationsmittel verwendet man bei Erzen, welche das Nickel als Schwefelmetall enthalten, Schwefeleisen, bei Erzen dagegen, in denen das Nickel neben Arsen vorkommt, das Arsen. Das Produkt ist in dem ersten Falle Stein, in dem zweiten Speise. Aus diesen nickelhaltigen Produkten, zu denen auch zuweilen Schwarzkupfer sich gesellt, stellt man dann auf trockenem oder auf nassem Wege entweder metallisches Nickel oder eine Legirung desselben mit Kupfer dar.

Die Nickelgewinnung[1]) zerfällt daher

I. In das Concentrationsschmelzen, welches die Ansammlung des Nickels der Erze α) in einen Stein, β) in Speise, oder γ) in Schwarzkupfer bezweckt;

II. In die Ausscheidung des Nickels (oder der Nickellegirung) aus dem Produkte des Concentrationsschmelzens, was α) auf trockenem oder β) auf hydrometallurgischem Wege geschehen kann.

Seitdem man erkannt hat, dass bei der Darstellung einer Nickelkupferlegirung, behufs der Fabrikation von Neusilber, gerade die werthvollsten Eigenschaften des Nickels — seine weisse Farbe, seine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Mittel — verdeckt werden, zieht man vor, reines Nickel darzustellen.

Concentrationsschmelzen der Nickelerze.

Das Concentrationsschmelzen der Nickelerze α) auf Stein findet besonders Anwedung, wenn die Nickelerze in Schwefelkies und Magnetkies vorkommen, und beruht darauf, dass durch Schmelzen des theilweise gerösteten Erzes mit Quarz oder kieselsäurereichen Stoffen das beim Rösten entstandene Eisenoxyd zum grössten Theile verschlackt wird, während das gleichfalls oxydirte Nickel, welches leichter reducirbar ist als das Eisenoxyd, metallisch wird und in dem Stein, welcher aus den unzersetzten Schwefelmetallen und reducirten Sulfaten entsteht, sich ansammelt. Ist das Erz zugleich kupferhaltig, so wird dasselbe noch vollständiger im Stein concentrirt als das Nickel. Befindet sich zu viel Eisenoxydul im Röstgut, so wird ein Theil davon in Berührung mit Kohle zu Eisen reducirt, welches entweder vom Stein aufgenommen wird oder als nickelhaltige Eisensau sich abscheidet. Durch Wiederholung des Röstprocesses und des reducirenden solvirenden Schmelzens des Steins, wobei das Eisenoxydul in die Schlacke geht, lässt sich das Eisen immer mehr und mehr abscheiden. Noch vollständiger entfernt man das Eisen, dessen Abscheidung später bei der Fabrikation von Nickelmetall grosse Schwierigkeiten macht, wenn der im Schachtofen concentrirte Stein im Spleissofen oder Garherd verblasen, d. i. einem oxydirenden Schmelzen bei Gebläseluft ausgesetzt wird. Ein noch besseres Resultat gibt ein Concentriren des gerösteten Steins im Flammenofen unter Zusatz von Quarz, Schwerspath und Kohle, wobei Schwefelbaryum sich bildet, welches unter Bildung von Baryt in der Beschickung enthaltenes oxydirtes Nickel und Kupfer schwefelt, während der Baryt mit dem Quarz und dem Eisenoxydul zu einer leichtflüssigen Schlacke zusammentritt. — Auf der Isabellenhütte zu Dillenburg wird der nickelhaltige Schwefel- und Kupferkies, welcher im Durchschnitt 7,5 Proc. Nickel enthält, zunächst in überwölbten Röststadeln geröstet, zerschlagen im Krummofen mit Koks auf Rohstein (I) verschmolzen, welcher geröstet und dann in demselben Ofen mit Schlackenzusätzen auf Concentrationsstein (II) verschmolzen wird. Um den Eisengehalt zu vermindern, aber noch so viel Schwefel darin zu lassen, dass der Stein der Zerkleinerung wegen spröde bleibt, wird derselbe im Herde verblasen, wodurch der Raffinationsstein (III) entsteht, aus welchem dann auf nassem Wege Nickel oder Nickellegirung dargestellt wird.

	I	II	III
Nickel	19	24	35
Kupfer	13	39	43
Eisen	35	12	2
Schwefel . . .	33	25	20

1) J. 1880. 160; 1881. 68; 1882. 120; 1883. 149; 1884. 150; Dingl. polyt. Journ. 236. 327.

Auf ähnliche Weise verfährt man zu Klefva in Schweden, früher auch auf der Aurorahütte zu Gladenbach in Oberhessen und zu Varallo in Piemont.

β) Das Concentrationsschmelzen der Nickelerze auf Speise findet Anwendung, wenn das Nickel als Arsennickelverbindung in den Erzen enthalten ist, ferner bei arsen- und antimonhaltigen Speisen, welche bei der Kupfer-, Silber- und Bleigewinnung zuweilen fallen, endlich auch bei gewissen arsenfreien Hüttenprodukten, z. B. nickelhaltigen Kupferschlacken, in welch' letzterem Falle ein Arseniciren des Materials (meist durch Zusatz von Arsenkies $FeAs_2 + FeS_2$, welcher beim Erhitzen für sich in As_2 und in $2FeS$ zerfällt) stattfindet. Unterwirft man eine wesentlich aus Nickel, Eisen und Arsen bestehende Verbindung zunächst einer theilweisen Röstung und dann das Röstgut einem reducirenden und solvirenden Schmelzen, so geht das Eisen zum grössten Theil in die Schlacke, während das oxydirte Nickel zu Metall, sowie vorhandene arsensaure Salze zu Arsenmetallen (Speise) reducirt werden, in welchem das Nickel sich ansammelt, da dasselbe grössere Verwandtschaft zum Arsen als zum Schwefel hat. Ist in der ursprünglichen Verbindung zugleich Kupfer enthalten, so geht dasselbe in die Speise, lässt sich aber daraus als Stein darstellen, wenn man ausser mit Arsenkies noch mit Schwefelkies beschickt, welcher das vorhandene Kupfer schwefelt. Durch wiederholtes Rösten und solvirendes Schmelzen der Speise, zu welchem mitunter noch ein Verblasen sich gesellt, lässt sich der Eisengehalt immer mehr und mehr verringern, wobei namentlich ein Zuschlag von Schwerspath und Quarz gute Dienste geleistet hat. Man verschmilzt arsenhaltige Nickelerze auf Speise z. B. zu Sangerhausen im Mansfeld'schen, zu Schladming in Steiermark und zu Birmingham (wo man Erze von Dobschau in Ungarn und auch spanische Erze zu gute macht), während man in Freiberg und am Unterharze bei der Kupfer-, Silber- und Bleigewinnung erhaltene Speisen concentrirt, auf der Altenauer Hütte (Oberharz) und zu Joachimsthal in Böhmen arsenfreie Hüttenprodukte, z. B. nickelhaltige Kupferschlacken oder nickelhaltige Rückstände von der Silberextraction, auf Nickelspeise verschmilzt. Die Nickelspeisen enthalten 40 bis 55 Proc. Nickel, 30 bis 40 Proc. Arsen, ausserdem Schwefel, Eisen, Wismuth, Kupfer.

γ) Das Concentrationsschmelzen auf Schwarzkupfer oder Nickelsauen. Bei sehr geringem Nickelgehalt der Kupfererze sammelt sich derselbe in den obersten Kupferscheiben beim Garen in solcher Menge an, dass deren Verarbeitung auf Nickel vortheilhaft erscheint. Wille fand in Garkupfer aus dem Kupferschiefer bei Riechelsdorf in der Provinz Hessen-Nassau 7,8 bis 13,6 Proc. Nickel. In den obersten Garkupferscheiben findet sich das Nickel zuweilen in Nickeloxydulkrystallen.

Darstellung von Nickel- oder von Nickelkupferlegirung.

II. Die Darstellung von metallischem Nickel oder einer Legirung desselben mit Kupfer aus dem Produkte der Concentrationsarbeit geschieht entweder auf trockenem oder auf hydrometallurgischem Wege.

α) Die bisher befolgten Methoden der Darstellung des Nickels auf trockenem Wege führten zu keinem genügenden Ergebniss. Durch wiederholtes Rösten von Nickelspeise mit Kohlenpulver und Holzspänen lässt sich zwar Nickeloxyd erhalten, welches dann durch Kohle zu Metall reducirt werden kann, das Nickeloxyd ist aber stets mit arsensaurem Nickeloxyd und das daraus dargestellte Nickel mit Arsen verunreinigt, wodurch das Nickel und das Neusilber spröde wird und die Eigenschaft erlangt, an der Luft bald braun anzulaufen. Auch das Eisen, welches das Nickel in der Speise immer begleitet, lässt sich auf dem angegebenen Wege nicht entfernen. Bessere Resultate gibt das von H. Rose im Jahre 1863 vorgeschlagene Verfahren, arsenfreies Nickel aus Nickelspeise dadurch darzustellen, dass man die gepulverte Speise mit Schwefel mengt und erhitzt, wobei unter Bildung von Schwefelnickel Schwefelarsen verflüchtigt wird. Ein etwaiger Arsenrückstand kann durch Rösten des Schwefelnickels und nochmaliges Erhitzen mit Schwefel völlig entfernt werden. Das zuletzt beim Rösten erfolgende schwefelsaure Nickeloxydul entlässt beim starken Glühen seine Schwefelsäure. Das Oxyd wird durch Kohle reducirt. Zu Dillenburg hat man aus dem Raffinationsstein (aus Nickel, Kupfer, Eisen und Schwefel bestehend) dadurch eine Nickelkupferlegirung darzustellen versucht, dass man den gepochten Stein vollständig abröstete und dann mit 45 Proc. Soda in einem Flammenofen bei Rothglühhitze behandelte, um den Schwefel als Schwefelnatrium löslich zu machen. Man laugt Schwefelnatrium und Natriumsulfat mit Wasser aus.

β) Der hydrometallurgischen Nickelausscheidung geht gewöhnlich ein Rösten der Erze oder nickelhaltigen Hüttenprodukte (Speise, Stein) voraus, um das vorhandene Eisen in das in Säuren lösliche Eisenoxyd überzuführen, das Nickel, Kupfer und Kobalt aber entweder als Sulfate in Wasser oder als Oxyde oder basische Salze in Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) löslich zu machen. Aus der Lösung wird das Nickel durch ein entsprechendes Reagens als Oxyd oder als Sulfuret gefällt und aus dem Niederschlage metallisches Nickel oder Kupfernickellegirung dargestellt. Die Gewinnung des Nickels auf nassem Wege zerfällt in 1) Darstellung der Nickellösung. Werden nickelhaltige Steine geröstet, so bilden sich zunächst die schwefelsauren Salze der vier Metalle Eisen, Kupfer, Nickel und Kobalt, welche bei gesteigerter Tem-

peratur in verschiedenen Hitzegraden sich zersetzen, am ersten das Ferro- und Ferrisulfat, am schwierigsten das Kobaltsulfat. Aus dem Röstgut lässt sich mittels Wasser der grösste Theil des Nickels und Kobalts, auch etwas Kupfer ausziehen, während das Eisen nebst einem Theil des Kupfers (mit kleinen Mengen von Kobalt und Nickel) ungelöst zurückbleiben. Aus dem Rückstande lässt sich durch Säuren das Kupferoxydul und Nickeloxydul ausziehen. Wird das Röstgut sofort mit Salzsäure behandelt, so löst sich mehr Kupferoxyd als Nickeloxydul; aus dem Rückstande lässt sich durch heisse concentrirte Säure Nickel- und Eisenoxyd ausziehen. Aus der Speise lässt sich das Arsen entfernen und das Nickel in Lösung bringen, wenn man die geröstete Speise mit einem Gemenge von Natronsalpeter und Soda glüht, das entstandene Natriumarseniat mit Wasser auszieht, den Rückstand mit Schwefelsäure behandelt und dann unter Zurücklassung von Eisenoxyd Nickel- und Kobaltvitriol auszieht. Nach dem Vorschlage von Wöhler kann man das Arsen durch Schmelzen der Speise mit Schwefelnatrium und Auslaugen der Masse in Gestalt von Sulfosalz entfernen. 2) Die Fällung des Nickels aus der Lösung geschieht durch Kreide, mit der man bei fraktionirter Fällung zuerst Eisen und Arsen, dann Kupfer abscheiden kann, sodass nur noch Nickel in der Lösung sich befindet, aus welcher das Nickel durch eisenfreie Kalkmilch gefällt wird. In Joachimsthal fällt man aus der sauren Flüssigkeit, aus welcher durch Schwefelwasserstoffgas das Kupfer entfernt wurde, das Nickel durch Kaliumbisulfat in Gestalt von schwer löslichem Kalium-Nickel-Sulfat, wo dann nickelfreies Kobalt in der Lösung bleibt, welches durch Natriumcarbonat gefällt wird. 3) Die Ueberführung des Nickelniederschlags in Nickelmetall (oder in Kupfernickel) kann auf folgende Weise geschehen: Das aus der Nickelsulfatlösung mit Kalkwasser gefällte Nickeloxydulhydrat wird durch Filtriren und Pressen so verdichtet, dass es getrocknet werden kann, was in einem Trockenflammenofen durch die abziehende Flamme des Verblaseofens geschieht. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag mit Wasser gemahlen und mit salzsäurehaltigem Wasser so lange gewaschen, bis aller Gyps entfernt ist. Das reine Nickeloxydul wird nun mit Roggenmehl und Rübenmelasse zu einem steifen Teig eingestampft, der in Würfel von 1,5 bis 3 Centim. Seite zerschnitten wird. Diese Würfel werden schnell getrocknet und nach dem Trocknen mit Kohlenstaub in Tiegeln oder stehenden Thoncylindern bei starker Hitze zu Metall reducirt, was bei dem kupferhaltigen Nickel leicht, in $1^1/_2$ Stunden, bei dem reinen Nickel dagegen schwerer von statten geht und 3 Stunden starker Weissglühhitze beansprucht. Das kupferhaltige Nickel, Kupfernickel, tritt hierbei in wirkliche Schmelzung, während das reine Nickel seiner Strengflüssigkeit wegen nur in einen stark zusammengesinterten, dem äusseren Ansehen nach völlig compakten Zustand übergeht und so als Würfelnickel in kleinen, etwas unregelmässigen Würfeln von etwa 1 Centim. Seitenlänge in den Handel kommt. Auf der Isabellenhütte bei Dillenburg wird das Kupfernickel nicht mehr zu Würfeln geformt, sondern nach Art des Rosettenkupfers zu Scheiben gerissen. Um die Neusilberfabrikanten zur Abnahme des Rosettennickels zu bewegen, ist auf der Hütte dafür Sorge getragen, dass die Mischungsverhältnisse immer dieselben bleiben; sie sind gegenwärtig 66,67 Proc. Kupfer und 33,33 Proc. Nickel. Das Würfelnickel enthält 94 bis 99 Proc. Nickel. Seit der Einführung der galvanischen Vernickelung bringt man das Nickel in mehr oder minder grossen Barren von grosser Reinheit in den Handel.

Nach Garnier werden die natürlich vorkommenden Schwefel- und Arsenverbindungen des Nickels, Kobalts und Kupfers zunächst von ihren Gangarten durch Schmelzungen mit oder ohne Zusatz eines Flussmittels befreit. Der erhaltene Rohstein (I) wird in einer Bessemerbirne bis zu dem beinahe vollständigen Verschwinden des Eisens behandelt. Das Eisen verschwindet nämlich gleichzeitig mit den Metalloiden, wenn aber auch nicht mehr als 1 bis 2 Proc. desselben in der Masse verbleiben, so enthält diese doch noch etwa 15 Proc. Schwefel oder Schwefelarsen, und das Nickel, vorzüglich aber das Kobalt, würden bei weiterem Blasen anfangen, sich zu oxydiren, was man verhüten muss. Die Masse, welche noch Schwefel oder Arsen und Schwefel in gewissem Verhältniss enthält, bricht und pulverisirt sich ferner noch leicht und wird von Säuren angegriffen. Die aus der Birne kommende Masse enthält noch 15 bis 20 Proc. Metalloide und 1 bis 2 Proc. Eisen, das Uebrige ist Nickel, Kobalt und Kupfer (II). Sie kann leicht nach dem Lösen in Salzsäure auf nassem Wege verarbeitet, oder die leicht brech- und pulverisirbare, die Elektricität gut leitende Schwefelverbindung kann mittels Elektrolyse (S. 114) zerlegt werden.

		Rohstein	
	Erz	I	II
Nickel	3,0	6,0	55
Kobalt	1,0	2,0	15
Kupfer	0,5	0,8	6
Eisen	23,0	38,2	2
Schwefel	42,5	53,0	22
Gangmasse	30,0	—	—

Gewinnung des Nickels aus neucaledonischen Erzen.

Die neucaledonischen Nickelerze, seit einigen Jahren der Hauptrohstoff der französischen und zum Theil auch deutschen Nickelindustrie, bestehen aus schön grüngefärbten Hydrosilicaten des Nickels, sie sind frei von Schwefel oder Arsen und arm an Kobalt und Kupfer. Das daraus erzielte Nickelmetall ist deshalb sehr rein.

In Folge der schwierigeren trockenen Verhüttung der neucaledonischen Erze stellt Christofle daraus das Nickel auf *nassem Wege* dar. Er behandelt die Erze mit Salzsäure, fällt das Nickel allein als oxalsaures Oxyd und calcinirt dieses im Gestübbetiegel. In Folge des hohen Preises der Oxalsäure zieht er vor, Eisenoxyd und Thonerde und dann das Nickel als Oxyd oder Sequioxyd zu fällen. Hierbei aber ist die Entfernung der Schwefelsäure, die man mit der käuflichen Salzsäure einführt, schwierig. Das durch diese verschiedenen Processe erhaltene Nickel ist sehr rein (Riche fand darin 97,75 Ni, 1,25 C, 0,54 Si und 0,36 Mn). Später hat Christofle seinen beiden Verfahren einen *gemischten Process* hinzugefügt; er befreit das Erz möglichst vom beigemengten Eisenoxyd auf nassem Wege und reducirt dann das gereinigte Erz auf trockenem Wege. Nach ihm ist der gemischte Process bis jetzt der beste Weg, weil er billiger als der nasse ist und ein für den Gebrauch genügend eisenfreies Nickel liefert. Ein so erzieltes Metall hielt: 98,00 Ni, 1,60 Fe, 0,50 Cu und 0,13 Si.

Proben von Gussnickel hatten nach Gard folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	0,530	1,104	1,900
Silicium	0,303	0,130	0,255
Eisen	0,464	0,108	0,301
Kobalt	0,446	Spur	Spur
Schwefel	0,049	0,266	0,104
Nickel	98,208	98,392	97,440
	100,000	100,000	100,000

Eigenschaften des Nickels.

Das Nickel ist fast silberweiss mit einem geringen Stich in Gelbliche, strengflüssig, ziemlich hart, sehr dehnbar und politurfähig und hat ein Eigengewicht von 8,97 bis 9,26. Im reinen Zustande lässt es sich walzen, schmieden und zu Draht ziehen. Die Zähigkeit des Nickels zu der des Eisens verhält sich wie 9:7. Es bietet manche Aehnlichkeit mit dem Eisen dar, unterscheidet sich aber durch seine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien von demselben, eignet sich daher auch zur Herstellung von Tiegeln u. dgl. für Loboratorien; seiner silberähnlichen Farbe wegen und weil es den Einflüssen von Luft, Wasser und vielen Säuren widersteht, findet es zur Herstellung silberähnlicher Legirungen, namentlich des Neusilbers oder Argentans (siehe Kupfer) und auch als Bestandtheil der Scheidemünzen (im Deutschen Reiche[1]), in der Schweiz[2]), in Belgien, in den Vereinigten Staaten, in Brasilien und Venezuela), und endlich als Ueberzug anderer Metalle (Vernickeln; siehe S. 116) Anwendung. Dem durch Schmelzen im Grossen erhaltenen Nickel geht in

1) 10 Pf. = 4,44 Gramm der Legirung aus 1 Th. Nickel und 3 Th. Kupfer. Neben dem hohen reellen Werthe des Nickels sind nach Künzel die grosse Härte seiner Legirungen und die mit der Verarbeitung derselben verbundenen Schwierigkeiten speciell der jetzt allgemeiner für Münzzwecke verwendeten Legirung aus 25 Proc. Nickel und 75 Proc. Kupfer Hauptvortheile der Nickelmünzen. Sie bilden die beste Garantie gegen Nachahmungen, denn um eine Nickelgeldfalschmünzerei nutzbringend zu machen, würden ganz bedeutende Kapitalanlagen nothwendig sein, da die Darstellung der Nickelmünzen nur mit ganz aussergewöhnlich kräftigen Maschinen möglich ist und überall, wo sie von einem Staate eingeführt wurde, ein längeres, kostenbringendes Studium der Art und Weise, wie die Legirung zu verarbeiten sei, erforderte. Auf der anderen Seite bringt die grosse Härte der Legirung eine ungemein lange Dauer der Nickelmünzen mit sich und beschränkt daher möglichst die Kosten, die dem Staate aus der Umarbeitung abgenutzter Scheidemünzen erwachsen.

2) Dieselbe stellt neuerdings Münzen aus reinem Nickel her. Es lässt sich nicht läugnen, dass chemisch reines Nickel ein vorzügliches Material, besonders für die am meisten umlaufenden Scheidemünzen, bietet; es oxydirt nicht und wird daher nie gesundheitsschädlich, besitzt grössere Härte als Kupfer und legirtes Silber, und behält im stärksten Verkehre viel länger die Schärfe und Schönheit des Gepräges.

Folge von Porosität und krystallinischem Gefüge die Dehnbarkeit ab, was nach Th. Fleitmann auf Absorption von Kohlenoxydgas zurückgeführt werden kann. Man beseitigt diesen Uebelstand durch Umschmelzen mit etwa 0,1 Proc. Magnesium oder mit Mangan. In der Weissglühhitze lässt sich Nickel mit Stahl und Eisen zusammenschweissen. Auf einer oder auf beiden Seiten mit Nickel plattirtes Eisen lässt sich bis zu den dünnsten Nummern auswalzen, ohne dass eine Loslösung der beiden Metalle stattfindet. Nickelplattirtes Blech ist vielfacher Anwendungen fähig. Kochgeschirre aus nickelplattirtem Eisenblech sind jedoch nach K. Birnbaum nicht empfehlenswerth.

Kupfer.

Kupfer. Vorkommen desselben.

Das Kupfer, eines der am häufigsten vorkommenden Metalle, war schon in den ältesten Zeiten bekannt und wurde von den Griechen und Römern zum grössten Theil von der Insel Cypern bezogen, daher der Name Cuprum, Kupfer. Es findet sich zum Theil gediegen, meist aber oxydirt und geschwefelt.

Kupfererze.

Das gediegene Kupfer kommt in grossen Mengen am Obernsee in Nordamerika [1]), ferner in Chile, Bolivien und Peru vor. Unter dem Namen Kupfersand und Kupferbarilla werden gegenwärtig grosse Mengen von Erz aus Chile in England eingeführt, welches aus etwa 60 bis 80 Proc. Kupfer und 20 bis 40 Proc. Quarz besteht.

Das Rothkupfererz Cu_2O findet sich theils in regulären Oktaëdern krystallisirt, theils derb und eingesprengt (Cornwallis). Grosse Mengen davon finden sich in Südaustralien (in den Burraburragruben). Ein inniges Gemenge von Kupferoxydul mit Eisenocker führt den Namen Ziegelerz.

Der Kupferlasur oder Azurit $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$ kommt in schönen blauen Krystallen derb und eingesprengt vor. (Cornwallis, früher zu Chessy bei Lyon, Südaustralien.)

Der Malachit $CuCO_3 . Cu(O_2H)_2$ kommt theils in schiefen rhombischen Säulen, theils tropfsteinartig und faserig (Atlaserz), theils erdig (Kupfergrün), meist mit Kupferlasur vor (Ural, Australien, Canada).

Der Kupferglanz, Kupferglas, Cu_2S, das Buntkupfererz, $3Cu_2S . Fe_2S_3$, und der Kupferkies, $CuFeS_2$, sind die wichtigsten der zur Kupfergewinnung angewendeten Schwefelverbindungen des Kupfers. Der Kupferkies ist häufig mit Eisenkies, Arsenkies, Fahlerzen gemischt, auch Silber, Gold und Nickel kommen als Begleiter vor. Auch der bei den Bleierzen angeführte Bournonit kam hierher.

Der Kupferschiefer ist ein im Zechstein vorkommender bituminöser Mergelschiefer, dessen Masse geschwefelte Kupfererze (Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz) fein eingesprengt enthält. Er kommt besonders im Mansfeld'schen, zu Stollberg am Harz, zu Riechelsdorf in Hessen vor.

Enargit, Cu_3AsS_4, findet sich zu Luzon auf Manilla, in Peru, im Westen der Vereinigten Staaten, in Ungarn.

Die Fahlerze sind Verbindungen von Schwefelkupfer und Schwefelsilber u. dgl. mit Schwefelarsen und Schwefelantimon. Wegen des Silbergehaltes rechnet man die Fahlerze gewöhnlich zu den Silbererzen. Sie enthalten 14 bis 41,50 Proc. Kupfer. Noch ist zu den Kupfererzen zu rechnen der Atakamit oder das Salzkupfererz, $3Cu(OH)_2 . CuCl_2$, mit 56 Proc. Kupfer, welcher sich besonders in Chile und anderen Gegenden der Westküste von Südamerika, ferner in Südaustralien findet und in den Kupferwerken von Swansea verhüttet wird. Zu Pulver gemahlen kommt es von Peru aus als Streusand unter dem Namen Arsenillo nach Europa. Bemerkenswerth ist, dass mehrere Atakamite von Südamerika kleine Mengen von Jod in Form von Jodkupfer enthalten. Namhafte Mengen von Kupfer werden auch seit 1869 aus den Abbränden von der Röstung des Schwefelkies durch Behandeln derselben auf nassem Wege gewonnen.

Gewinnung des Kupfers.

Die Gewinnung des Kupfers [2]) aus seinen Erzen erfolgt entweder auf trocknem oder auf nassem Wege.

1) 1857 wurde auf dem Gange Minnesota ein Stück Kupfer von 450 Tonnen gefunden, welches 13,75 Meter lang, 6,7 Meter breit und 2,7 Meter dick war.

2) J. 1881. 70; 1882. 128 u. 134; 1883. 155; 1884. 162.

A. Gewinnung des Kupfers auf trocknem Wege.

Die Aufbereitung bei den Kupfererzen wird meist auf die nasse Aufbereitung ausgedehnt. Ungeachtet der Concentration gelangt man selten dahin, die Erze so sehr anzureichern, dass durch den Schmelzprocess mehr als 8 bis 10 Proc. Kupfer aus denselben dargestellt werden könnten. Der Vorbereitung durch das Rösten sind nur die kiesigen Erze unterworfen. Wenn die zu röstenden Erze wesentlich aus Kupferkies bestehen und mit Schwefelkies stark verunreinigt sind, so sucht man einen Theil des sich verflüchtigenden Schwefels zu gewinnen und den Kupfergehalt, welcher in dem Gemenge oft nur 3 bis 4 Proc. beträgt, durch das sogenannte Kernrösten zu concentriren (wie es der Fall ist z. B. zu Mühlbach in Tyrol und zu Agordo in Venetien). Wird ein Gemenge von Schwefelkies mit wenig Kupferkies geröstet, so zieht sich der Kupfergehalt in der Mitte des Stückes zusammen, während die äussere, von dem Kerne mechanisch mit Leichtigkeit zu sondernde Hülle aus sehr kupferarmem lockerem Eisenoxyd besteht. In gewissen Fällen beabsichtigt man durch das Rösten nicht nur die Zersetzung und Verflüchtigung eines Theils des Schwefels der Erze, sondern auch das Verbrennen des Bitumens, womit die Erze durchdrungen sind, dies ist z. B. bei dem bituminösen Kupferschiefer der Fall. Die Zuschläge beim Verschmelzen der Kupfererze sollen nicht blos die Schmelzung erleichtern und die Beschickung leichtflüssiger machen, sondern auch die Trennung des oxydirten Eisens von dem Kupferoxyd beim Verschmelzen des gerösteten Kupfersteins befördern.

Die Kupfergewinnung aus den kiesigen Erzen geschieht entweder in Schachtöfen oder in Flammenöfen. Bei dem Schmelzen in Flammenöfen bewirkt man die Reduction des aus dem Kupferstein durch Rösten erhaltenen Kupferoxydes durch den Schwefel des Steines selbst. Dadurch wird der Kupfergehalt immer mehr in dem Steine concentrirt, bis endlich zur Zersetzung der letzten Schwefelantheile geschritten werden kann. Diese Zersetzung wird durch das Abrösten des concentrirten Kupfersteins und das zu gleicher Zeit stattfindende Schmelzen desselben bewirkt, worauf bis zur vollständigen Abscheidung des Schwefels die Luft ungehindert zutreten kann. Dabei bildet sich stets Kupferoxydul, sodass zuletzt das gereinigte Kupfer sich im Zustande des übergaren Garkupfers befindet. Bei dem Verschmelzen der Kupfererze in den Schachtöfen befolgt man zwar das nämliche Verfahren, den Kupfergehalt des Erzes zuerst im Kupferstein zu concentriren, die Reduction des Kupferoxydes in dem gerösteten Stein geschieht aber durch die Kohle, womit die Beschickung im Schachtofen geschichtet ist. Durch den Schachtofen erhält man daher nie ein übergares oder ein mit Kupferoxydul verunreinigtes, sondern stets ein kohlehaltiges Kupfer. Es wird demnach weder durch den Schachtofen, noch durch den Flammenofen ein hammergares Kupfer erhalten werden können; die Mittel aber, dem Kupfer die Hammergare zu ertheilen, müssen bei dem in dem Flammenofen dargestellten Kupfer gänzlich verschieden sein von den bei dem durch Verschmelzung im Schachtofen erhaltenen Kupfer angewendeten.

Das Zugutemachen der Kupfererze in Schachtöfen.

A. Das Zugutemachen der kiesigen Kupfererze in Schachtöfen besteht in der Regel darin, dass man die Erze röstet, wobei ein Theil des Schwefels, Arsens und Antimons verflüchtigt wird, ein Theil der in den Erzen enthaltenen Metalle in schwefelsaure Salze (Vitriole), arsensaure und antimonsaure übergeht, während ein Theil des Erzes sich dem Rösten entzieht. Bei dem reducirenden Schmelzen (Rohschmelzen, Erzschmelzen) des Röstgutes unter Zusatz von schlackebildenden Stoffen wird zuvörderst das Kupferoxyd zu metallischem Kupfer reducirt, während die Vitriole sich wieder in Schwefelmetalle verwandeln, welche mit dem metallischen Kupfer und den unerzersetzt gebliebenen Schwefelmetallen den kupferreicheren Rohstein (Kupferstein) bilden, und aus den vorhandenen antimon- und arsensauren Metalloxyden sich durch Reduction Antimon- und Arsenmetall (Speise) erzeugt. Die übrigen Metalloxyde, namentlich das zu Oxydul reducirte Eisenoxyd, verbinden sich mit den Zuschlägen zu Schlacke. Durch Wiederholung des Röst- und reducirenden Schmelzprocesses (Concentrationsschmelzen), erhält man zuletzt neben einer geringen Menge Stein (Dünnstein oder Lech), metallisches

Kupfer (Rohkupfer, Schwarzkupfer), mit fremden Metallen verunreinigt, von welchen es durch ein oxydirendes Schmelzen (Rohgarmachen) befreit wird, indem die fremden Metalle als Oxyde theils verflüchtigt werden, theils in die Schlacke (Garschlacke) gehen. Das Garkupfer (Rosettenkupfer, Scheibenkupfer) enthält, weil bei dem Rohgarmachen der Röstprocess gewöhnlich zu weit getrieben wird, Kupferoxydul, wodurch seine Dehnbarkeit vermindert wird. Durch ein schnelles reducirendes Schmelzen, durch Umschmelzen zwischen Kohlen auf einem Herde wird das Kupferoxydul reducirt und es bildet sich geschmeidiges (hammergares) Kupfer. Durch das Raffiniren des Kupfers in Flammenöfen wird zweckmässig das Roh- und Hammergarmachen zu einem Process vereinigt.

Das Rohschmelzen der gerösteten Erze zu Rohstein (Kupferstein) geschieht in Schachtöfen. Fig. 20 zeigt den Durchschnitt des Schachtofens, Fig. 21 dessen vordere Ansicht, mit Beseitigung der vorderen Mauer, um den inneren Schmelzbau sichtbar zu machen, Fig. 22 den unteren Theil dieses Ofens. Durch die Oeffnungen *t* gehen die Düsen des Gebläses; durch die über dem Sohlenstein befindlichen beiden Oeffnungen *o* (Augen) und zwei kurze Kanäle (Spuren) rinnt der flüssige Inhalt des Ofens in die beiden schalenförmigen Vertiefungen *C* (Spurtiegel). Da das geröstete Kupfererz stets Eisenoxyd enthält, so würde durch eine einfach reducirende

Fig. 20.

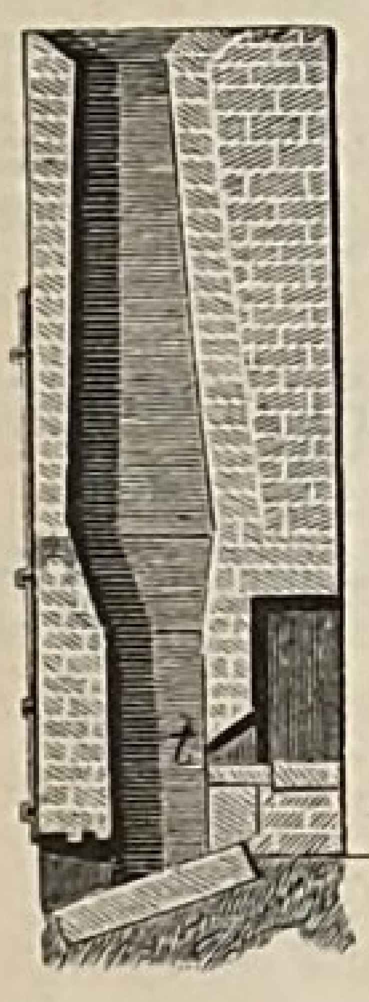


Fig. 21.



Fig. 22.



Schmelzung leicht Eisen reducirt werden. Um dies zu vermeiden, setzt man schlackebildende Stoffe hinzu (Quarz oder kieselsäurereiche Zuschläge), so dass das in dem Ofen zu Oxydul reducirte Eisenoxyd mit der Kieselsäure zu einer leichtflüssigen Schlacke zusammentritt. Das beim Rösten entstandene Kupferoxyd und Kupferoxydul wird durch das in dem Röstgut enthaltene Schwefeleisen zu metallischem Kupfer reducirt ($3CuO + FeS = SO_2 + FeO + 3Cu$). Während der Verschlackung scheiden sich Schwefelmetalle ab und sammeln sich im unteren Theile des Ofens als Kupferstein (Rohstein), ein Gemenge von Schwefelkupfer, Schwefeleisen und anderen Schwefelmetallen mit einem durchschnittlichen Kupfergehalt von etwa 32 Proc. Die zugleich gebildete Schlacke führt den Namen Rohschlacke (Schwielschlacke).

Das Rösten des Kupfersteins hat dessen möglichst vollständige Oxydation unter Beseitigung des vorhandenen Schwefels zum Zweck. Der erfolgte Spurrost wird in einem Schachtofen mit einem Zuschlag von Schlacke verschmolzen, welcher Process das Spuren oder die Concentrationsarbeit genannt wird. Der fallende Stein heisst der Spurstein oder der Concentrationsstein, der etwa 50 Proc. Kupfer enthält, vollständig abgeröstet und zu Schwarzkupfer verschmolzen wird. Sind die Roh- und Spursteine silberhaltig, so werden sie vor weiterer Behandlung ent-

silbert, was früher durch die Amalgamation, gegenwärtig nach dem Ziervogel'schen Verfahren (siehe Silber) geschieht, wenn man nicht vorzieht, erst das metallische Kupfer durch den Saigerprocess mittels Blei vom Silber zu trennen.

Man umgeht bei reinen Kupfererzen das Spuren und verschmilzt den vollständig abgerösteten Kupferstein zu Schwarzkupfer (Rohkupfer, Gelbkupfer) durch die Schwarzkupferarbeit (Schwarzmachen, Rohkupferschmelzen). Dies geschieht in Schachtöfen von geringerer Höhe (Krummöfen) als die beim Schmelzen der gerösteten Kupfererze angewendeten. Der Schwefelgehalt des Steines ist durch das Rösten so weit verringert worden, dass er das nun reducirte Kupfer nicht mehr aufzunehmen vermag. Es scheidet sich deshalb neben einer geringen Menge Stein (Dünnstein, Oberlech, Armstein) als Schwarzkupfer ab, welches 93 bis 95 Proc. Kupfer enthält. Schwarzkupfer aus Mansfeld enthielt nach Flach (1866):

Kupfer	93,49 Proc.
Blei	1,49
Zink	1,47
Eisen	1,03
Nickel und Kobalt	1,25
Silber	0,03
Schwefel	0,99

Garmachen. Das Schwarzkupfer oder Rohkupfer wird nun durch ein kräftiges oxydirendes Schmelzen von den Verunreinigungen (Schwefel und beigemengte fremde Metalle) befreit, wobei sich die Verunreinigungen früher verschlacken als das Kupfer. Dieser Process heisst das Garmachen des Schwarzkupfers und wird ausgeführt 1) im kleinen Garherde (Herdgarmachen); 2) im grossen Garherde oder Speissofen oder 3) im Zugflammenofen oder Raffinirofen.

Auf dem Herde. Das Herdgarmachen wird auf dem Garherde vorgenommen, dessen Durchschnitt Fig. 23, dessen perspectivische Ansicht Fig. 24 zeigt. Dieser Herd besteht aus einem Gemäuer, auf dessen oberer Fläche eine halbkugelförmige

Fig. 23.

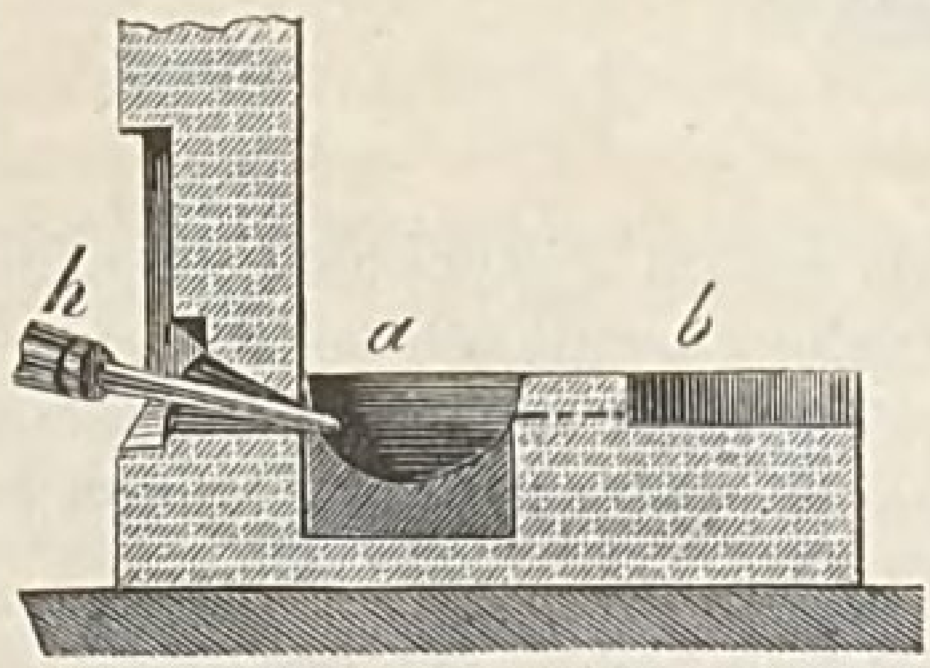
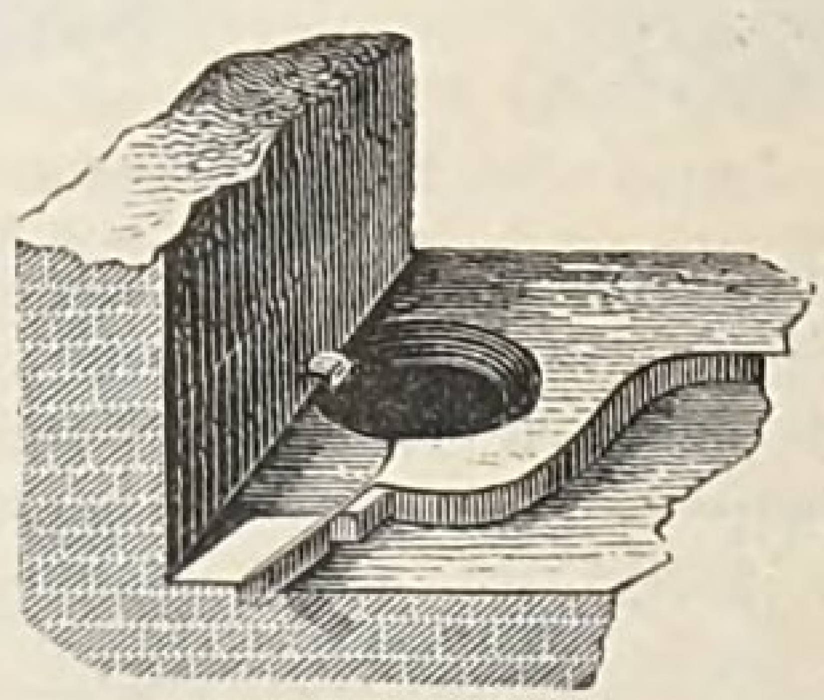


Fig. 24.



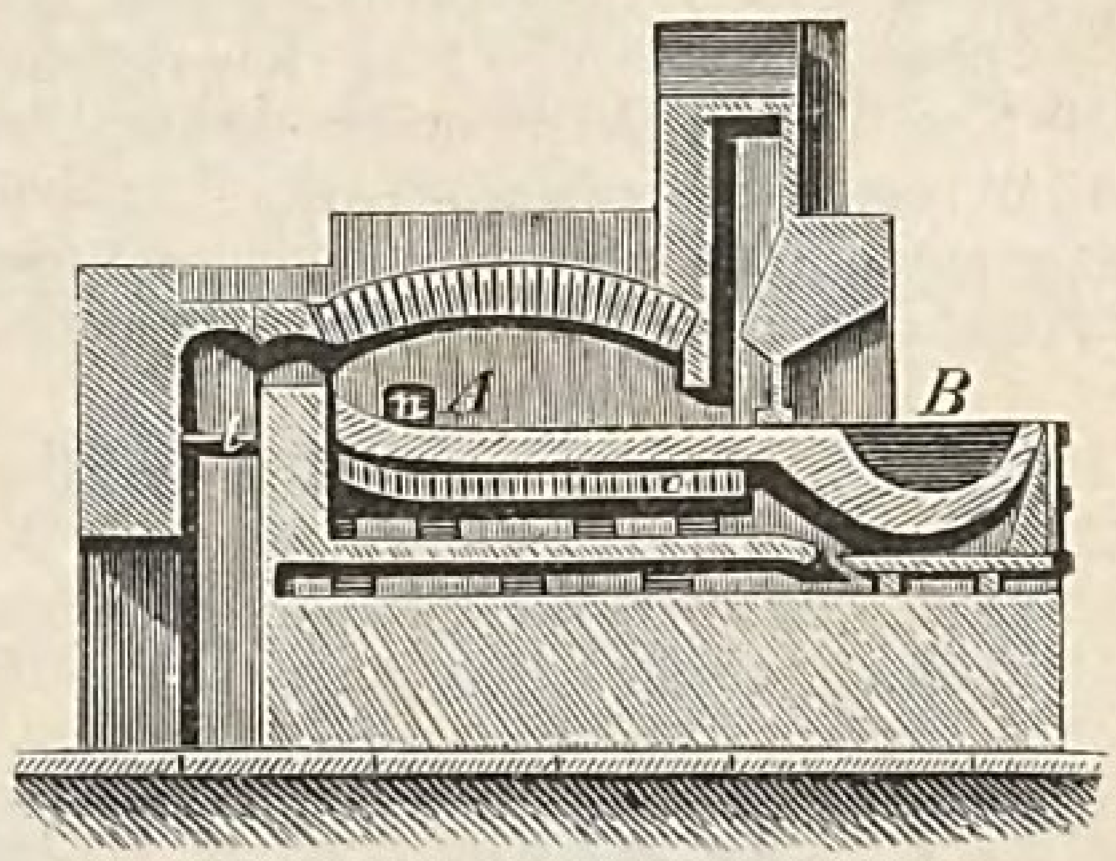
Vertiefung *a*, die Herdgrube, angebracht ist, mit gusseiserner Deckplatte *b*. Man schmilzt nun Schwarzkupfer unter Zusatz von Kohlen unter Mitwirkung des Gebläses *h* nieder. Schwefel, Arsen und Antimon verflüchtigen sich, Eisenoxyd und die übrigen nicht flüchtigen Oxyde scheiden sich mit dem Kupferoxydul der Kieselsäure aus der Herdmasse zu Schlacke verbunden auf der Oberfläche des Kupfers als Garschlacke ab, welche von Zeit zu Zeit abgezogen wird. Nach dem Garwerden des Kupfers wird das Gebläse abgehangen, die Oberfläche des Kupfers von Kohlen und Schlacken befreit und dieselbe unter Aufstreuen von Kohlenklein so weit abgekühlt, dass das Kupfer, ohne eine Explosion befürchten zu müssen, mit Wasser oberflächlich zur Abkühlung gebracht werden kann. Es bildet sich eine dünne Scheibe (Rosette), welche abge-

hoben und alsbald in kaltem Wasser abgelöscht wird, um die Oxydation des Kupfers zu verhüten. So fährt man fort, Wasser aufzusprengen und Scheiben abzuheben, bis der Herd fast entleert ist. Man nennt diese Arbeit das *Scheibenreissen*, *Spleissen*, *Rosettiren*. Das so erhaltene Kupfer ist das *Rosettenkupfer*, *Garkupfer*, *Scheibenkupfer*. Besser ist das *Garmachen im grossen*

Garmachen im Garherde.

Garherde oder *Spleissofen* (Gebläseflammenofen). Der Schmelzherd *A* (Fig. 25) ist mit einer Feuerung *l* und Formen *n* für das Gebläse versehen. Wenn das Kupfer die Gare erreicht hat, wird es in die Spleissherde *B* abgelassen und in diesen in Rosettenkupfer verwandelt. Da bei diesem Garmachen das Brennmaterial vom Schmelzgute getrennt ist, so findet eine vollständigere Reinigung des Kupfers statt, als im kleinen Herde.

Fig. 25.



Saigerung.

Bei Verarbeitung silberhaltiger Kupfererze wird das Schwarzkupfer *vor* dem Garmachen der Operation des *Saigerns* unterworfen, wenn man es nicht vorzieht, zur Entsilberung die *Ziervogel*'sche Wasserlaugerei (s. Silber) anzuwenden. Diese Operation beruht darauf, dass Kupfer und Blei sich zusammenschmelzen lassen, dass aber beim Erkalten beide Metalle nicht verbunden bleiben, und eine Legirung von vielem Kupfer mit wenig Blei sich bildet und das übrige Blei sich ausscheidet. Die Absonderung geschieht zum grössten Theil nach dem specifischen Gewichte, die unterste Schicht bildet silberhaltiges Blei. Lässt man die flüssige Masse langsam erkalten, so fliesst das Blei mit dem Silber verbunden aus, bei schnellem Erkalten erhält man dagegen ein inniges Gemenge beider Metalle. Das Silber wird von dem Blei durch Abtreiben oder durch Pattinsoniren oder endlich mit Hülfe von Zink (s. Silber) geschieden.

Wie schon erwähnt, ist das auf dem kleinen und grossen Herde dargestellte Kupfer meist kupferoxydulhaltig. Bei einem Oxydulgehalt von 1,1 Proc. ist aber das Kupfer so wenig dehnbar und geschmeidig, dass es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr bearbeiten lässt, ohne schieferig zu werden und Kantenrisse zu bekommen. Bei einem Kupferoxydulgehalte von 1,5 Proc. wird die Verminderung der Festigkeit auch schon in erhöhter Temperatur bemerklich und das Kupfer wird kalt- und rothbrüchig. Dies ist der Zustand des Kupfers, welchen man in Deutschland mit dem Namen des *übergaren* bezeichnet. Dieses mit Kupferoxydul verunreinigte Kupfer kann nur durch Reduction des Oxyduls seine vorige Festigkeit wieder erhalten. Der dies bezweckende Process wird das *Hammergarmachen* und das dabei erhaltene Kupfer *hammergares Kupfer* genannt.

Das Zugutemachen der Erze in Flammenöfen.

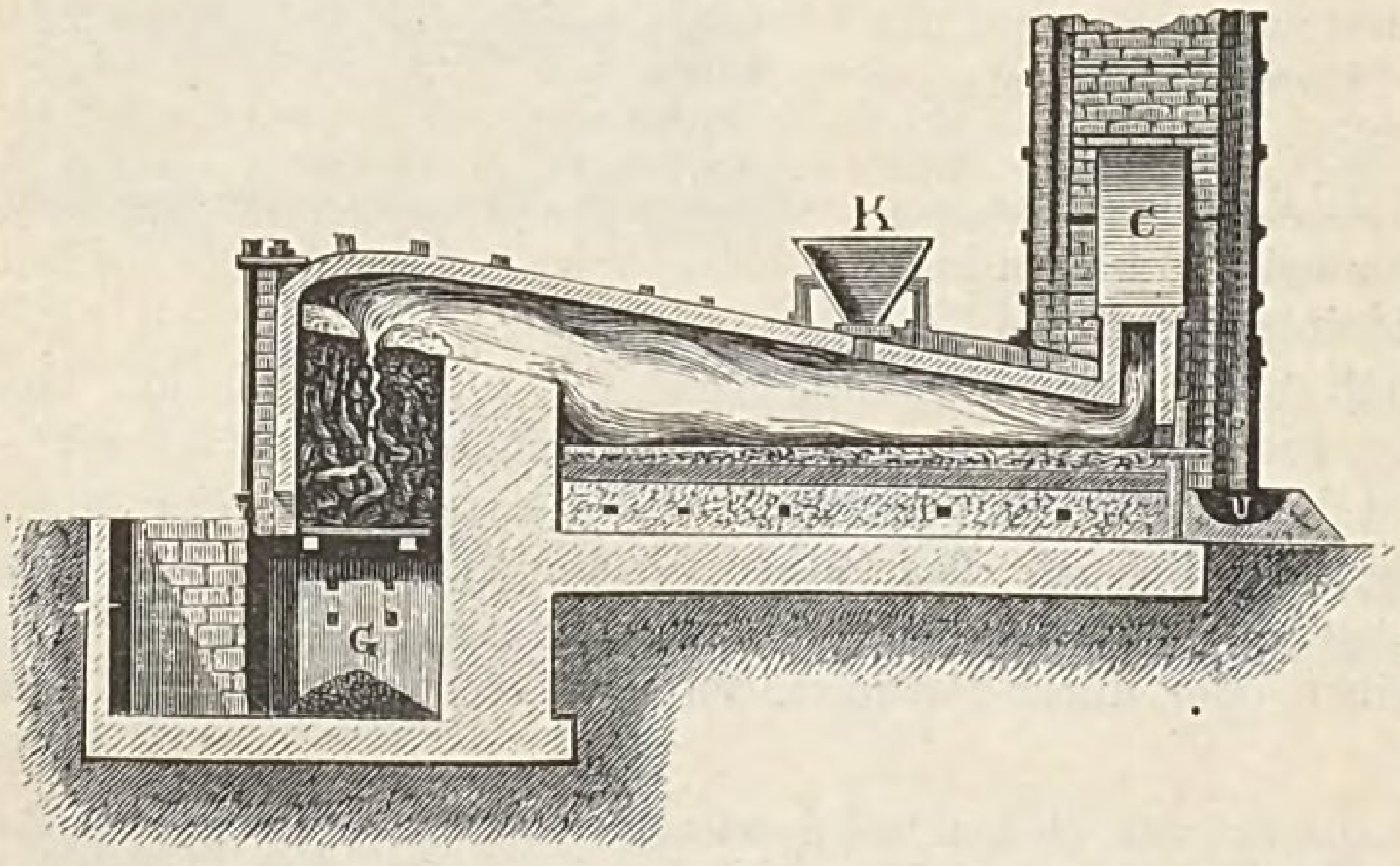
B. Der grosse Reichthum Grossbritanniens an dem für den Flammenofenprocess sich am besten eignenden Brennstoff, der Steinkohle, führte wohl zuerst auf die Idee, anstatt des Zugutemachens der Kupfererze in Schachtöfen die Gewinnung des Kupfers in *Flammenöfen* einzuführen. Die bedeutendsten englischen Kupferwerke sind zu Swansea; sie erhalten ihre Erze aus den Kupferminen in Cornwall, Nord-Wales, Westmoreland, den angrenzenden Theilen von Lancashire und Cumberland, aus Schottland und Irland, u. s. w., doch werden auch grosse Mengen von eingeführten Erzen (aus Chile, Peru, Australien, Cuba und Norwegen) verschmolzen. Ausserdem befinden sich noch Kupferwerke auf der Insel Anglesea, in Staffordshire und bei Liverpool. Die englischen Kupfererze bestehen meist aus Kupferkies mit beigemengtem Schwefelkies, nicht selten auch etwas Zinnkies und Arsenkies, und Gangart.

Die hauptsächlichsten Processe des englischen Kupfergewinnungsverfahrens bestehen in folgenden Operationen: 1) Rösten des kiesigen Kupfererzes *(calcination)*; 2) Verschmelzen der gerösteten Erze zu Rohstein *(melting for coarse metal)*; 3) Rösten des Rohsteines *(calcination of coarse metal)*; 4) Darstellen des weissen Concentrationssteines *(white metal)* durch Verschmelzen des gerösteten Rohsteins mit reichen Erzen; 5) Darstellen eines blauen Concentrationssteines *(blue metal)* durch Verschmelzen des gerösteten Rohsteines mit gerösteten Erzen von mittlerem Kupfergehalt; 6) Darstellen eines rothen und weissen Steines durch Verschmelzen der bei den vorhergehenden Operationen gewonnenen Schlacken; 7) Röstschmelzen des blauen Steines No. 5 und Darstellung des weissen Extrasteines; 8) Röstschmelzen des weissen Extrasteines und Darstellen des Concentrationssteines; 9) Röstschmelzen des gewöhnlichen weissen Steines und der kupferhaltigen Böden zum Zweck der Darstellung von Schwarzkupfer *(blistered copper*, Blasenkupfer); 10) Raffiniren des Schwarzkupfers.

Verschmelzen der gerösteten Erze.

Das Verschmelzen der gerösteten Erze zu Roh- oder Kupferstein geschieht in den Schmelzöfen. Die Figur 26 stellt einen solchen Schmelzofen, wie er zu Swansea gebräuchlich ist, dar. Der Herd verengert sich gegen seine Mündung hin, sodass er eine Art von Mulde bildet. Das Kupfersteinschmelzen durch den Flammenofenprocess bezweckt das Kupfer von der Gangart und einem Theil der in dem gerösteten Erze enthaltenen fremden Metalloxyde durch ein reducirendes und auflösendes Schmelzen abzuscheiden. Der Schwefel ist hierbei von Wichtigkeit, indem die unzersetzt gebliebenen Schwefelmetalle beim Schmelzen die Oxyde und die schwefelsauren Salze zerlegen. Es verwandeln sich zunächst Eisenoxyd und Schwefeleisen in Schwefligsäure und Eisenoxydul, welches letztere mit der vorhandenen Kieselsäure zu Schlacke zusammentritt. Bei gesteigerter Temperatur wird das Kupferoxyd von dem Schwefeleisen und Schwefelkupfer unter Bildung von Eisenoxyd und metallischem Kupfer zerlegt, welches letztere sich zum Theil in dem entstandenen Kupferstein auflöst, zum Theil auch durch das Eisenoxyd zu Kupferoxydul reducirt wird, das bei der höchsten Temperatur des Ofens sich verschlackt. Indem nun durch lebhaftes Rühren der geschmolzenen Masse Stein und Schlacken in innige Berührung kommen, setzt sich das in dem Steine enthaltene Schwefeleisen mit dem Kupferoxydul der Schlacken in Schwefelkupfer und kieselsaures Eisenoxydul um, sodass dem Kupfer fast jeder Weg zur Verschlackung abgeschnitten ist.

Fig. 26.



Rösten des Rohsteines.

Das Rösten des Rohsteines geschieht meist in denselben Flammenöfen, welche zu dem Rösten des Erzes Anwendung finden. Der Zweck des Röstens ist hauptsächlich, das Eisen zu oxydiren und theilweise den Schwefel zu verflüchtigen. Eine gewisse Menge Schwefel in dem Röstprodukte ist nothwendig, weil ausserdem das Concentrationsschmelzen nicht oder doch nur mit Kupferverlust ausführbar wäre.

Concentrationsstein.

Zur Darstellung des weissen Concentrationssteines wird der geröstete Rohstein mit reichen Kupfererzen beschickt, welche fast kein Schwefeleisen, sondern nur Schwefelkupfer, Kupferoxyd und Quarz in solchen Verhältnissen enthalten, dass der Schwefelkies durch den Sauerstoff der Oxyde oxydirt wird, wobei alles Kupfer mit dem überschüssigen Kupfer zu Stein zusammentritt, das zu Oxydul oxydirte Eisen aber mit dem Quarz kieselsaures Eisenoxydul bildet. Das Schmelzen geschieht auf ähnliche Weise wie das Rohsteinschmelzen. Der sich bildende weisse Concentrationsstein ist fast von der Zusammensetzung des Kupferglanzes (Cu_2S) und wird in Sandformen abgestochen.

Roh- oder Schwarzkupfer.

Der weisse Stein wird auf Roh- oder Schwarzkupfer verschmolzen. Man bringt den zu verarbeitenden Stein auf die Herdsohle eines von dem Schmelzofen nicht verschiedenen Ofens und lässt das Glühfeuer 12 bis 24 Stunden lang einwirken. Im Anfange darf die Hitze nicht bis zum Schmelzen gehen, nur gegen das Ende wird sie erhöht.

Durch dieses Röstschmelzen wird der Schwefel in Gestalt von Schwefligsäure beseitigt und zugleich entweder durch Verflüchtigung allein oder durch den Sauerstoff und Verschlackung die Verunreinigung, wie Arsen, Kobalt, Nickel, Zinn, Eisen u. s. w., entfernt. Während des Einschmelzens zerlegen sich Kupferoxydul und Schwefelkupfer gegenseitig zu Schwefligsäure und metallischem Kupfer ($2Cu_2O + Cu_2S = SO_2 + 6Cu$). Das geschmolzene Rohkupfer wird in Formen abgestochen. Es überzieht sich auf der Oberfläche mit schwarzen Blasen, weshalb es Blasenkupfer genannt wird, auch auf der Bruchfläche zeigt sich ein poröses, bienenzelliges Ansehen. Das Roh- oder Schwarzkupfer ist schon ziemlich rein, von Schwefel, Eisen und anderen Metallen fast frei. Die letzte Operation des englischen Flammenofenprocesses ist das Garmachen des Schwarzkupfers, welches auf der Sohle eines Flammenofens (Zugflammenofen) ausgeführt wird. Zuerst wird schwach erhitzt, um die Oxydation zu beendigen. Nach ungefähr sechs Stunden geräth das Kupfer in Fluss. Nachdem alles Kupfer in dem Sumpfe niedergeschmolzen ist und der Ofen sich in starker Hitze befindet, wird die kupferoxydulreiche, röthlich gefärbte Schlacke abgezogen. Es wird die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers mit Holzkohlenpulver bedeckt und darauf in das flüssige Metallbad eine hölzerne Rührstange, gewöhnlich von Birkenholz, gebracht. Dieses Schäumen oder Polen hat die Reduction des vorhandenen Kupferoxyduls durch die aus der hölzernen Rührstange unter Aufschäumen des Kupfers sich entwickelnden reducirenden Gase zum Zweck. Darauf hat das Kupfer die Hammergare.

Garmachen des Schwarzkupfers.

Zur Kupferraffinerie[1]) in den Vereinigten Staaten wird fast nur das gediegene Kupfer vom Obernsee verwendet, welches jetzt in den 3 Werken zu Hancock, Detroit und Pittsburg so verarbeitet wird, dass im Flammenofen reines Kupfer und reiche Schlacke erhalten werden. Zu Detroit und Hancock werden dann die Raffinirschlacken und Krätzen im Schachtofen auf Schwarzkupfer und arme Schlacken verarbeitet. Die am Obernsee und zu Detroit für je 10 Tonnen Rohkupfer verwendeten Oefen sind 4,3 Meter lang und werden mit Unterwind betrieben, unter Verwendung langflammiger Kohlen aus Ohio. Die beim Einschmelzen des Rohkupfers mit kupferhaltigen Schlacken und Kalkstein gebildete, meist 5 bis 14 Proc. Kupfer enthaltende Schlacke wird 4 bis 6 mal ausgezogen und im Flammen- oder Schachtofen weiter entkupfert. Fünf Schlackenproben aus Pittsburg hatten folgende Zusammensetzung:

Eisenoxydul	12,46	11,43	12,01	12,02	10,53
Kupfer	4,82	4,93	5,05	5,80	5,44
Sauerstoff im Kupfer	1,22	1,24	1,28	1,46	1,37
Zinkoxyd	0,37	0,56	1,52	0,75	0,43
Nickel	0,06	—	0,47	0,18	0,08
Manganoxyd	0,05	0,04	0,15	0,13	0,12
Thonerde	15,71	14,52	15,21	14,48	15,36
Kalk	14,34	14,75	14,79	15,25	11,81
Magnesia	4,07	3,99	4,11	3,90	2,57
Kieselsäure	45,32	46,94	45,81	44,66	49,83
	100,42	98,40	100,40	98,23	97,54

Das Kupfer enthält jetzt etwa 0,72 Proc. Sauerstoff. Nun wird unter Luftzutritt durch Gewölbe, Aschenfall und Feuerbrücke und unter Umrühren das Kupfer weiter erhitzt (Verblasen), die entstehenden 12 bis 40 Proc. Kupfer enthaltenden Schlacken von Zeit zu Zeit abgezogen, um sie nebst den Raffinirschlacken zur nächsten Beschickung zu geben, bis das Kupfer übergar ist, d. h. etwa 1 Proc. Sauerstoff enthält. Nun wird durch Entfernung des Sauerstoffes mittels Polen raffinirt, indem man die Oberfläche des Metalles völlig von Schlacke reinigt, mit Kluftholz und Holzkohle bedeckt und den Polstab einsenkt. Alle 10 bis 15 Minuten werden Proben genommen, bis sich keine schwarzen Flecken mehr auf der Bruchfläche zeigen, diese vielmehr sehnig und seidenglänzend ist. Einige Werke setzen während des Raffinirens 0,05 bis 0,07 Proc. Blei hinzu, namentlich wenn das Kupfer zu Blech verarbeitet werden soll, und wird dann der Polstab eingesetzt, sobald das auf dem Kupfer vertheilte Blei geschmolzen ist. Das Polen geschieht bei möglichst hoher Temperatur und möglichst vollständigem Luftabschluss. Durch zu langes Polen wird das Kupfer brüchig, hellgelb, stark glänzend und völlig spiegelnd. Ueberpoltes, anscheinend Kohlenstoff enthaltendes Kupfer enthält aber immer noch etwas Sauerstoff. Bei Gegenwart von viel Kohlenstoff und Sauerstoff bildet sich Kohlensäure, welche das Kupfer porös macht. Das Ausschöpfen des mit Kohle bedeckt zu haltenden Kupfers geschieht unter wiederholter Probenahme und bei möglichst neutraler Flamme.

1) J. 1882. 138.

Manhès[1]) hat den von Holvay (1879) gemachten Vorschlag die Kupfererze in der Bessemerbirne zu verarbeiten weiter verfolgt. Der verwendete Schmelzofen besteht im Wesentlichen aus einem wagerechten, mit feuerfesten, sauren oder basischen Steinen ausgesetzten Blechcylinder *A* (Fig. 27 und 28), welcher auf Rollen um seine Achse gedreht werden kann. Die äusseren Oeffnungen *c* des Windkastens *d* stehen den Windformen *e* gegenüber und können durch Pfropfen verschlossen werden. Bei *F* tritt die aus einem beliebigen Feuerraume kommende Flamme ein, während die Verbrennungsprodukte bei *G* entweichen. Ist der Apparat dadurch genügend erhitzt, so bringt man denselben vor jenen Ofen, welcher das geschmolzene Erz enthält, dreht den Cylinder, dessen Bogenstücke *K* auf Rollen *r* liegen, mittels Kurbel *N*, deren Trieb in den am Cylinder befestigten Zahnkranz *n* eingreift, bis der Cylinder *A* die Stellung Fig. 29 einnimmt, und lässt das geschmolzene Metall zu der Mündung *H* einlaufen. Man kann dasselbe auch

Fig. 27.

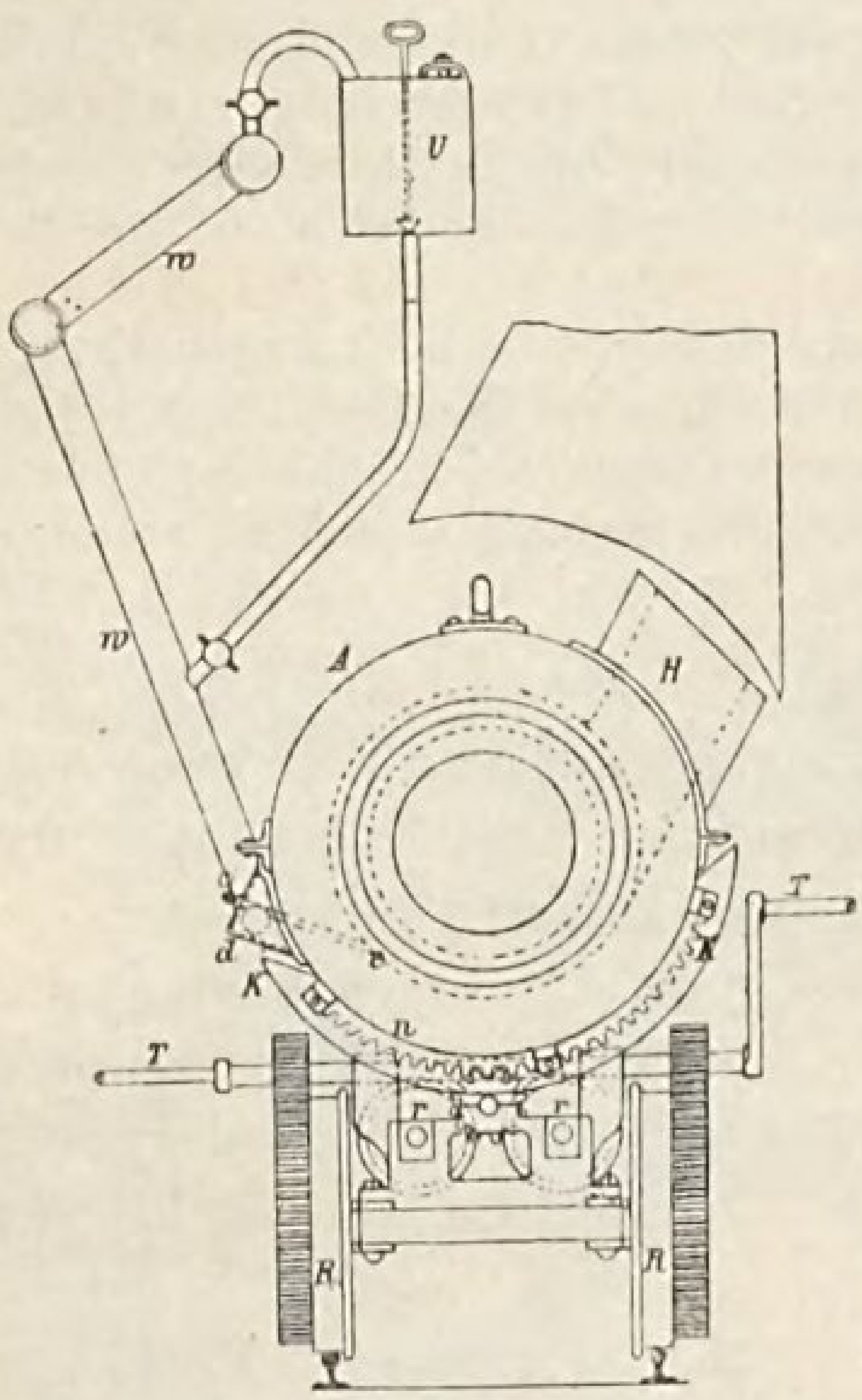


Fig. 28.

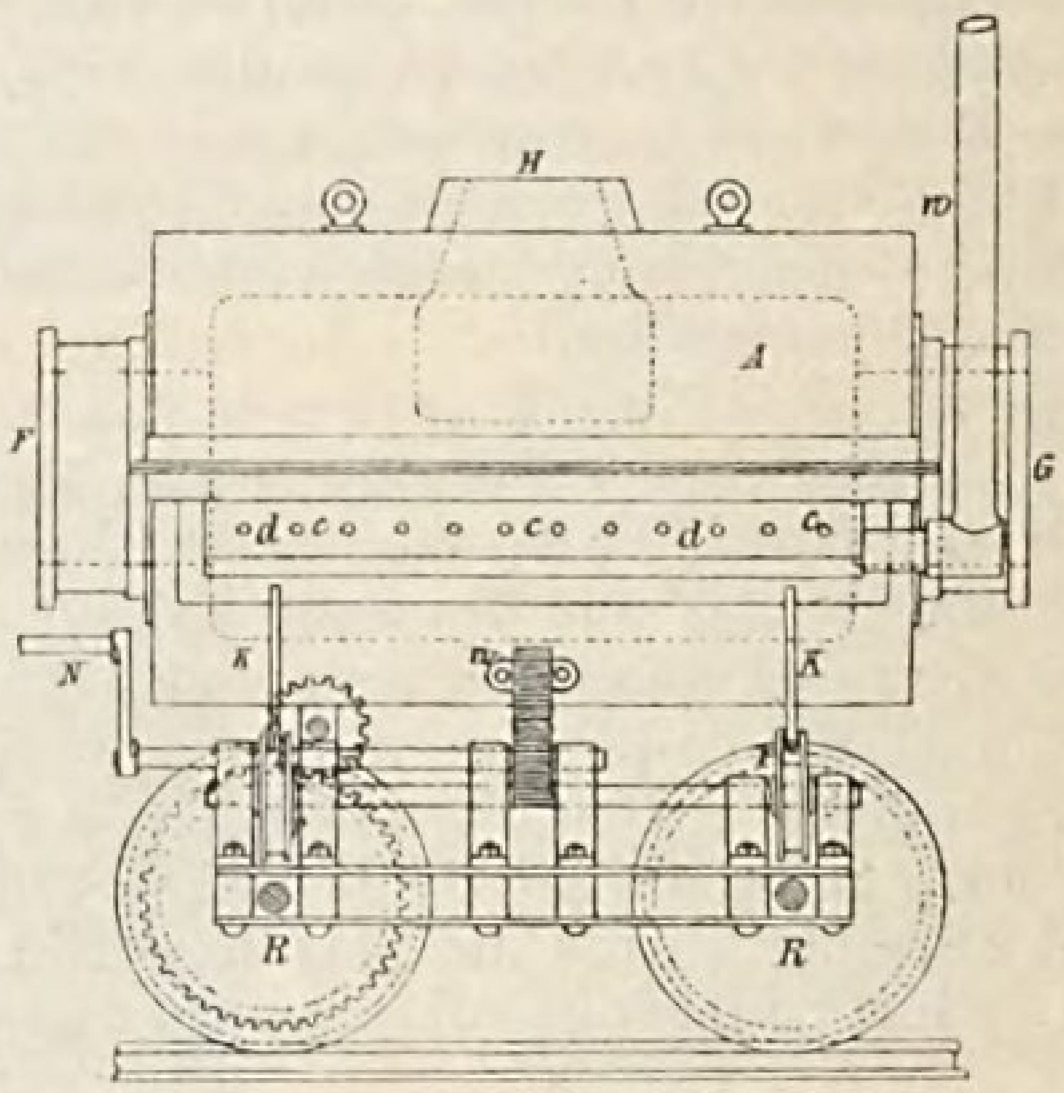
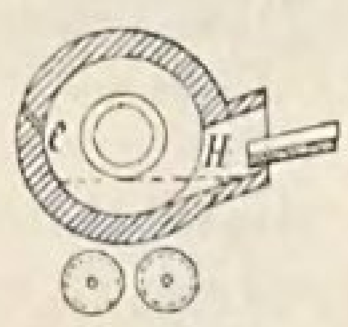
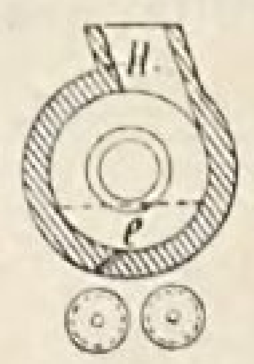
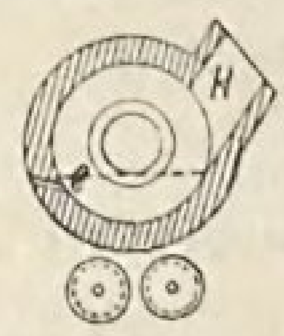
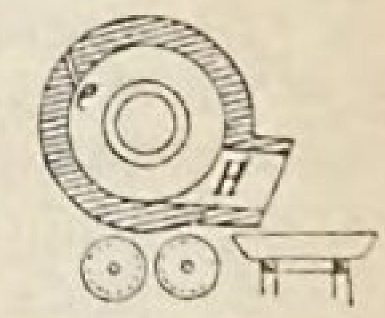


Fig. 29. Fig. 30. Fig. 31. Fig. 32.









mittels einer Kelle einschöpfen, oder die Schmelzung überhaupt im Cylinder selbst mittels der seitlich einschlagenden Flamme vornehmen. Nachdem der Apparat die gehörige Füllung empfangen hat, wird derselbe durch Drehung der auf Schienen laufenden Räder *R* mittels Kurbeln *T* an eine geeignete Stelle gefahren, der Windkasten mit gepresster Luft oder Gas gefüllt und der Cylinder *A* in eine geeignete Lage gebracht (vgl. Fig. 30 und 31). Je nach Art der beabsichtigten Wirkung verbindet man die Windleitung *w* mit dem Behälter *U*, damit die darin enthaltenen pulverförmigen Stoffe in die flüssige Masse eingeblasen werden. Durch entsprechende Neigung des Schmelzofens kann man dann die Schlacke, schliesslich auch das Metall ausgiessen (vgl. Fig. 32).

Zur Verarbeitung von Kupferstein lässt man denselben z. B. aus einem gewöhnlichen festen Schmelzofen in den erhitzten Cylinder *A* fliessen, fährt denselben an die geeignete Stelle und dreht den Cylinder so lange, bis der Windstrom durch eine gehörig starke Schicht der flüssigen Masse dringt. Der Sauerstoff der eingeblasenen Luft verbindet sich mit dem Schwefel, um Schwefligsäure, und mit den anderen Stoffen, um Oxyde zu bilden, welche mit den Gasen nach den Condensationskammern geführt werden, wo sie sich niederschlagen. Die Schwefligsäure kann zu den Bleikammern geleitet und in Schwefelsäure verwandelt werden. Von dem gebildeten Eisenoxyde bleibt der grössere Theil im Bade und würde bald das Steinfutter unbrauchbar machen, wenn nicht beständig Kieselerde eingeblasen würde. Deshalb wird mit Beginn der Luftströmung der mit Kieselerde gefüllte Behälter *U* mit der Windleitung in Verbindung gebracht. Da die leichter oxydirbaren Stoffe alle vorher entweichen, bleibt schliesslich im Cylinder noch Unterschwefelkupfer, was sehr deutlich an der Farbe der Flamme zu erkennen ist. Jetzt dreht man den Cylinder so, dass die Windformen mehr und mehr über die Oberfläche der

1) J. 1879. 176; 1881. 72; 1882. 132 u. 134; 1883. 160.

Metalle kommen. Von diesem Augenblicke an findet sich das Kupfer, da der Schwefel beständig verbrannt wird, im Ueberschusse vor und scheidet sich aus der Verbindung aus. Das Kupfer sinkt vermöge seiner grösseren Dichte unter das verbleibende Unterschwefelkupfer und man lässt nun die Windformen allmählich so ansteigen, dass der Wind nur noch in letzteres bläst; auf diese Weise wird nach und nach alles Unterschwefelkupfer zersetzt. Es bleibt nun nur noch Rohkupfer im Cylinder, welcher geleert wird, oder auch noch zum Raffiniren des Kupfers in der üblichen Weise benutzt werden kann. Sollte die Temperatur hierzu nicht mehr ausreichend sein, so wird eine erneute Erwärmung des Cylinders vorgenommen. Erkennt man während dieser Arbeit, dass alles Eisen oxydirt ist, so wird keine Kieselerde mehr eingeblasen. Man dreht dann den Cylinder in die Stellung Fig. 29 und giesst die Schlacke, wenn diese genügend flüssig ist, aus. Der Windstrom, welcher den hintern Theil des Bades alsdann an der Oberfläche trifft, treibt die Schlacke hinaus.

Man kann mit dem beschriebenen Umschmelzofen ganz arme Kupfererze verarbeiten und binnen einer Stunde aus der vom Hohofen kommenden Masse raffinirtes Kupfer herstellen.

Gewinnung des Kupfers aus oxydirten Erzen.

C. Die Darstellung des Kupfers aus oxydirten Erzen ist einfach. Die Erze werden mit Kohle in einem Schachtofen niedergeschmolzen, indem man sie mit den erforderlichen Zuschlägen versetzt, um eine leichtflüssige Schlacke, die kein Kupfer aufnimmt, zu erzielen. Das erfolgende Schwarzkupfer wird in Spleissöfen gar gemacht und in Blöcken als Rosettenkupfer in den Handel gebracht. Zu Chessy bei Lyon verschmilzt man Malachit, Kupferlasur und Rothkupfererz. Es findet dabei durch Verschlackung ein nicht unbedeutender Kupferverlust statt. Auf den sibirischen Kupferhütten am Ural gibt man den oxydirten Kupfererzen einen Zuschlag von kiesigen Kupfererzen und von Schwefelkies, wobei das Kupfer durch den Schwefel vor der Verschlackung geschützt und in einen Stein verwandelt wird, den man auf Schwarzkupfer verschmilzt.

Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege.

D. Die Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege (die hydrometallurgische Kupfergewinnung)[1]) findet in neuerer Zeit immer mehr und mehr Anwendung und ist das Resultat der Uebertragung der Erkenntnisse der analytischen Chemie in das praktische Leben. Die grosse Leichtigkeit, mit welcher das Kupfer in Lösung gebracht und daraus gefällt wird, gab die Veranlassung, den nassen Weg der Kupferextraction zu versuchen, wenn der trockene Weg wegen Kupferarmuth der Erze keine ökonomisch vortheilhaften Resultate giebt, oder auch, wenn es sich um die Verarbeitung gewisser hüttenmännischer und chemischer Zwischenprodukte handelt.

Durch Cementation.

Eine der ältesten Methoden der hydrometallurgischen Metallgewinnung überhaupt ist die des Kupfers durch Cementation. Sie besteht in dem Ausfällen des Kupfers aus Kupfervitriollösung durch metallisches Eisen; solche Lösungen kommen in der Natur als Grubenwässer oder Cementwässer vor. Das durch Fällen von metallischem Kupfer aus Lösungen durch Eisen erhaltene Kupfer nennt man Cementkupfer. Auf den Amlweh-Kupferwerken der Insel Anglesea hebt man die Cementwässer zuerst in einen grossen Behälter, um sie durch Absetzen von Eisenocker zu klären, und leitet sie darauf in die Cementgruben, in welchen sich das zur Zersetzung des Kupfervitriols bestimmte alte Guss- uud Schmiedeeisen befindet. Von Zeit zu Zeit werden die Bodensätze in den Sümpfen aufgerührt und die trübe Flüssigkeit mit allem Schlamm in grosse Sümpfe geleitet, in welchen sich der Schlamm absetzt, der in einem Trockenofen bei Flammenfeuer getrocknet wird. Der Schlamm enthält bis ungefähr 50 Proc. Kupfer, durchschnittlich kann man einen Kupfergehalt von 30 Proc. annehmen, da der Hauptbestandtheil des Schlammes basisches Ferrisulfat ist.

Neuere Processe der nassen Kupfergewinnung.

In neuerer Zeit wird der nasse Weg der Kupfergewinnung vielfach bei der Verarbeitung armer ockriger und kiesiger Kupfererze, bei verwitterten Kiesen und der Röstrückstände kupferhaltiger Pyrite angewendet. Gewöhnlich lässt sich das Kupfer aus den Erzen und Hüttenprodukten nicht sofort durch Wasser oder Säuren ausziehen, sondern es sind vorbereitende Operationen zur Ueberführung des Kupfers in den lös-

1) Vgl. J. 1876. 175; 1880. 136; 1881. 71; 1882. 130; 1883. 164; 1884. 182; Dingl. polyt. Journ. 231. 254 u. 428.

lichen Zustand erforderlich. Bei kupferhaltigen Schwefelkiesen wendet man hierzu das Verwittern oder auch das Rösten (sowohl das oxydirende als auch das chlorirende) an. Ausser der Röstung wird zum Zweck des schnelleren Aufschliessens der Kupferverbindungen auch noch das Sulfatisiren der zu extrahirenden Erze oder Produkte mit Röstgasen vorgenommen. Zum Auslaugen des Kupfers aus den in geeigneter Weise vorbereiteten Erzen und Hüttenprodukten dienen Wasser, verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, Lösung von Eisenchlorid, von Eisenchlorür und von Eisenchlorür und Kochsalz. Sonstige Lösungsmittel wie Ammoniak, Natriumsulfit und Natriumthiosulfat haben sich nicht bewährt. Das Ausfällen des Kupfers aus der Lösung geschieht mit Eisen oder man schlägt wie in Norwegen das Kupfer aus den Lösungen (nach Sinding's Verfahren) durch Schwefelwasserstoff nieder und verarbeitet das gefällte Schwefelkupfer entweder auf Kupfervitriol oder auf metallisches Kupfer.

Kupferkieshaltige Pyrite werden (namentlich in Duisburg), nachdem sie durch Abrösten ihren Schwefel als Schwefligsäure (zum Zweck der Schwefelsäurefabrikation) abgegeben haben, auch noch auf nassem Wege entkupfert und entsilbert (s. Silber); man kann das Kupfer mit einer Lösung von Eisenchlorid ausziehen und aus der Lösung das Kupfer mittels Schwefeleisen fällen.

Beim Dötsch-Process werden auf den Riotinto-Werken die Kiese mit Eisenchlorid behandelt: $CuS + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + CuCl_2 + S$ und $Cu_2S + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + Cu_2Cl_2 + S$. Die praktische Brauchbarkeit dieser Reactionen beruht darin, dass das Eisenchlorid in Lösung vorzugsweise die Kupfersulfüre angreift, während der Eisenkies fast ganz unverändert bleibt. Statt des Eisenchlorides verwendet man eine Lösung von Eisenoxydsulfat und Kochsalz, welche sich zu Natriumsulfat und Eisenchlorid umsetzen. Die Eisenchloridlösung wird gleichmässig über die Kopffläche der Haufen vertheilt. Die Lösung durchsickert den Haufen und läuft in einen Behälter, wo sie sich klärt, worauf sie in die Fällbehälter geleitet wird. Vor dem Aufschütten der Haufen wird dem Kiese 0,5 Proc. Kochsalz und eine gleiche Menge Eisenoxydsulfat beigemengt. Die Höhe der Haufen wechselt von 4 zu 5 Meter. Bei methodischer Auslaugung wird in 4 Monaten dem 2,68 Proc. Kupfer enthaltenden Kiese durchschnittlich die Hälfte, also 1,34 Proc., in 2 Jahren 2,2 Proc. entzogen, während man in derselben Zeit nach dem alten Verfahren des Röstens in freien Haufen und der Auslaugung mit reinem Wasser nur 1,1 Proc. erhalten hat. Das Kupferchlorür wird mit Eisen gefällt, die Lauge wird nach dem Durchleiten von Chlor aufs Neue benutzt. Das Chlor wird durch Glühen eines Gemenges von Seesalz und Eisensulfat unter Luftzutritt hergestellt: $2FeSO_4 + 4NaCl + 3O = Fe_2O_3 + 2Na_2SO_4 + 2Cl_2$ [1]).

1) Nach 4monatlicher Betriebszeit, während welcher 224 Tonnen Cementkupfer mit 85 Proc. Kupfer erzeugt wurden, stellten sich die Kosten für 1 Tonne desselben folgendermaassen:

Auslaugung:	Seesalz für Chlorentwickelung und zum Einmengen in die Haufen 0,62 Tonnen zu 22,40 Mark	13,65 Mark	
	Eisensulfalt 0,2 Tonne zu 9,60 Mark	2,40	
	Kohle, Pumpe, Handarbeit	51,00	67,05 Mark
Fällung:	Eisenverbrauch 1,12 Tonnen	83,20 Mark	
	Handarbeit	61,60	144,80
Ferner	Materialien	4,20 Mark	
	Nachbesserung der Behälter	9,50	
	Transport der Materialien, Maschinen	3,20	
	Unterhaltung der Wege	0,96	
	Gehalt und Wohnung der Beamten	4,58	22,44 Mark
	Summe der Kosten		234,29 Mark
	oder für 1 Tonne Handelskupfer	276 Mark	

Das Ausbringen war nach 4 Monaten 1,34 Proc. des Kupfergehaltes; man muss daher auf 1 Tonne Handelskupfer 75 Tonnen Kies rechnen:

Kosten von 75 Tonnen Kies zu 3,20 Mark	240 Mark
Kosten der Verarbeitung nach Obigem	276
Transport über Huelva nach England u. a.	24
Summe	540 Mark

Die 75 Tonnen Kies, welche also nach 4 Monaten 1 Tonne Handelskupfer gaben, würden nach 2 Jahren, wie erwähnt, 1,65 Tonnen Kupfer liefern. Für diese 0,65 Tonnen Kupfer mehr würde man also nur die Verarbeitungskosten mit $276 \times 0,65 = 179,40$ Mark nebst den Transportkosten mit 15,60 Mark anzusetzen haben, so dass man nach 2 Jahren 1,65 Tonnen Kupfer für 735 Mark oder 1 Tonne zu 440 Mark erzielt, somit bei einem Kupferpreise von 1300 Mark für 1 Tonne 860 Mark Gewinn.

Eine Durchschnittsprobe von gefälltem Cementkupfer von der Bergbau- und Eisenhüttengesellschaft in Witkowitz durch Extraction aus Kiesabbränden gewonnen sowie das durch Schmelzen desselben im Tiegel ohne Zusätze erhaltene Rohkupfer hatte nach L. Schneider (1884) folgende Zusammensetzung:

	Cementkupfer
Kupfer	11,30
Silber	0,521
Gold	Spur
Kupferoxydul	65,31
Wismuthoxyd	0,19
Eisenoxyd	3,86
Zinkoxyd	0,45
Arsenigsäure	1,18
Phosphorsäure	0,20
Kupferchlorür	0,32
Eisenchlorür	0,16
Kobaltchlorür	0,29
Nickelchlorür	0,07
Arsenchlorür	1,32
Schwefelsaures Blei	2,19
Schwefelsaures Natrium	3,39
Schwefelsaures Calcium	5,32
Schwefelsaures Magnesium	0,59
Wasser	2,98
	99,641

	Rohkupfer
Kupfer	92,752
Silber	0,699
Gold	0,001
Arsen	1,452
Wismuth	0,188
Blei	0,760
Eisen	3,111
Kobalt	0,178
Nickel	0,051
Zink	Spuren
Phosphor	0,055
Schwefel	0,190
Sauerstoff	0,360
	99,797

Eigenschaften des Kupfers. Das Kupfer zeichnet sich durch seine bekannte rothe Farbe aus, ist stark glänzend und obgleich ziemlich hart, doch so dehnbar, dass es sich zu den feinsten Drähten ziehen und zu dünnen Blättchen schlagen lässt. Es hat einen hakigen, körnigen Bruch, ein spec. Gewicht von 8,955 bis 8,956 in chemisch reinem Zustande (die besten Handelskupfer haben nur ein spec. Gewicht von 8,2 bis 8,5) und schmilzt etwas leichter als Gold, etwas schwerer als Silber. Reines Kupfer fliesst in dünnen, schnell erstarrenden Strömen, das mit Oxydul verunreinigte fliesst träge, erstarrt langsamer. Das geschmolzene Kupfer hat eine eigenthümliche meergrüne Farbe. Zu Gusswaaren eignet sich das Kupfer nicht, indem es, vermuthlich wenn es zu heiss gegossen wird, nur poröse und blasige Güsse liefert. Beim Erkalten steigt es, d. h. es scheint nach dem Erstarren einen grösseren Raum einzunehmen als im geschmolzenen Zustande. Durch dieses Ausdehnen wird das Kupfer zur Bearbeitung unter dem Hammer und dem Walzwerk unbrauchbar, weil der Zusammenhang der Masse auf mechanische Weise, durch krystallinische Gefüge und durch Höhlungen und Zwischenräume, welche im Innern der Masse sich bilden, unterbrochen wird. Damit das Ausdehnen oder Steigen des Kupfers nicht stattfinde, ist es unerlässlich, das Metall unter einer Kohlendecke zu schmelzen, oder das flüssige Metall bis zu einer gewissen Temperatur sich abkühlen zu lassen und es dann in geschlossene Formen zu giessen, damit es schnell erstarre. Zink, Blei (etwa 0,1 Proc.), Kalium und andere Metalle entziehen dem Kupfer die Eigenschaft, zu steigen. Reines Kupfer zeigt vor dem Erstarren die Eigenschaft des Spratzens, d. h. es werden, noch ehe die Erstarrung auf der Oberfläche eintritt, Kupferkügelchen (Streu- und Spritzkupfer) als ein feiner und oft sehr dichter Regen mit grosser Gewalt in die Höhe geschleudert. Bei höherer Temperatur und bei Luftzutritt verbrennt das Kupfer mit schöner grüner Flamme. An der feuchten Luft überzieht es sich nach und nach mit kohlensaurem Kupferhydrat (sogen. Grünspan). Im Feuer bei Luftzutritt nimmt es anfangs Regenbogenfarben an, später überzieht es sich mit einer braunrothen Rinde von Kupferoxydul, welche nach und nach eine schwarze Farbe annimmt und beim Ablöschen des glühenden Metalls in Wasser oder beim Hämmern und Biegen in Schuppen abfällt (Kupferasche, Kupferhammerschlag). In dem Zustande, in welchem das Kupfer durch den Schmelzprocess auf den Kupferhütten (als Werkkupfer) gewöhnlich dargestellt wird, ist es mit anderen Metallen, vorzüglich mit Eisen, Antimon, Arsen, in einigen Fällen vorzugsweise mit Blei, in anderen mit Zinn, zuweilen auch mit Zink, und fast stets mit Schwefel verunreinigt. Von durch Pufahl (1884) untersuchtem Kupferraffinat hatten sich die englischen Marken „GRANGE“ und „BEDE“ gänzlich unbrauchbar für Messingguss erwiesen, was nach folgenden Analysen dem hohen Arsengehalte zuzuschreiben ist:

	Wallaroo	CHM Co.	Mansfelder R.	BEDE	GRANGE
Kupfer . .	99,795	99,864	99,491	99,148	98,961
Sauerstoff .	0,127	0,120	0,145	0,090	0,160
Blei . . .	0,004	—	0,038	0,023	0,005
Eisen . . .	0,001	Spur	0,001	0,001	0,004
Nickel . .	0,039	0,002	0,201	0,081	0,066
Silber . . .	0,015	0,028	0,031	0,058	0,010
Gold . . .	—	Spur	—	Spur	—
Schwefel . .	—	—	—	0,005	Spur
Arsen . . .	—	Spur	0,072	0,600	0,766
Antimon . .	—	—	Spur	0,002	0,011
	99,981	100,014	99,979	100,008	99,983

Aus Coloradoerzen erzeugtes Kupfer enthält nach Egleston (1883) auch Tellur, welches das Kupfer spröde macht:

	Stein	Schwarzkupfer		Raffin. Kupfer
Kupfer	55,02	97,120	98,090	99,705
Gold	0,06	—	—	—
Silber	0,40	0,132	0,128	0,135
Blei	17,87	0,777	0,757	—
Zink und Nickel . . .	2,22	0,070	0,100	0,024
Eisen	4,18	0,130	0,080	0,031
Schwefel	20,02	0,236	—	Spur
Tellur	0,12	0,093	0,097	0,083
Arsen	—	0,006	—	0,091
Schlacke u. s. w. . . .	—	1,270	0,192	—

Man benutzt das Kupfer zu Siedepfannen in Zuckerfabriken, Kesseln, Blasen und Kühlapparaten in Brennereien und Brauereien, zum Beschlagen der Schiffe, zur Scheidemünze, zum Graviren (Kupferstich und Kupferwalzen im Zeugdruck), zur Fabrikation des Kupfervitriols, der Kupferfarben und in grösster Menge zur Herstellung der Kupferlegirungen. Das London Mining Journal schätzt den jährlichen Verbrauch an Kupfer zu Patronen auf 7500 Tonnen.

Mansfelder Kupferraffinad vom Jahre 1880 enthielt:

	A	B
Kupfer	99,394 bis 99,550	99,110 bis 99,270
Silber	0,028 „ 0,030	0,016 „ 0,020
Blei	0,043 „ 0,103	0,134 „ 0,259
Eisen	0,025 „ 0,132	0,019 „ 0,024
Nickel	0,239 „ 0,275	0,314 „ 0,405
Arsen	—	0,101 „ 0,144

Die Kupferproduktion betrug

	1879	1884
Algier	500 Tonnen	260 Tonnen
Argentinische Republik . .	300 „	159 „
Australien	9 500 „	13 300 „
Oesterreich	245 „	400 „
Bolivia (Corocorro)	2 000 „	1 300 „
Chili	49 318 „	41 648 „
Kap der guten Hoffnung . .	4 328 „	5 000 „
Canada	50 „	236 „
England	3 462 „	2 500 „
Deutschland (Mansfeld) . .	8 400 „	12 582 „
„ sonstiges . . .	600 „	2 200 „
Ungarn	976 „	500 „
Italien	1 140 „	1 325 „
Mexico	400 „	291 „
Neufundland	1 500 „	668 „
Norwegen (Vigsnars) . . .	2 000 „	2 390 „
„ sonstiges	412 „	316 „
Peru	600 „	362 „
	85 731 Tonnen	85 437 Tonnen

Uebertrag	85 731 Tonnen	85 437 Tonnen
Russland	3 081 „	4 000 „
Schweden	800 „	662 „
Japan	1 900 „	6 000 „
Spanien und Portugal:		
Riotinto	13 751 „	21 564 „
Tharsis	11 324 „	9 800 „
Sonstiges	7 622 „	12 300 „
Vereinigte Staaten . . .	23 350 „	63 950 „
Venezuela (New Quebrada) .	1 597 „	4 600 „
	149 156 Tonnen	208 313 Tonnen

Kupferlegirungen[1]).

Legirungen des Kupfers. Von den Kupferlegirungen erwähnen wir als die wichtigsten die Bronze, das Messing und das Neusilber.

Die Bronze. I. Die Bronze ist eine Legirung aus Kupfer und Zinn oder Kupfer, Zinn und Zink, oder endlich Kupfer und Aluminium. Durch den Zusatz von Zinn oder von Zinn und Zink oder endlich von Aluminium wird das Kupfer leichtflüssiger und daher brauchbarer zum Guss, dichter und deshalb politurfähiger; es wird ferner härter, spröder, klingender und tönender und ist (mit Ausnahme der Aluminiumlegirung) weit wohlfeiler als reines Kupfer, wodurch es ebenfalls zu vielen Zwecken geeigneter wird. Das Blei macht die Bronze leichtflüssiger und dichter, besitzt jedoch grosse Neigung, sich in Verbindung mit Kupfer an der Oberfläche abzuscheiden, daher (bei der Statuenbronze) ein grösserer Bleizusatz als 3 Proc. zu vermeiden ist. Durch rasches Abkühlen werden manche Bronzen weich und dehnbar, bei langsamer Abkühlung dagegen hart und spröde. Ein geringer Zusatz von Phosphor (0,12 bis 0,76 Proc.) macht einige dieser Legirungen homogener und geschmeidiger. Die hauptsächlichsten Arten der Bronze sind Glockenmetall, Kanonenmetall, Stahlbronze, Kunstbronze, Phosphorbronze und Aluminiumbronze (letztere siehe unter Aluminium).

α) Glockenmetall (Glockengut, Glockenspeise) von 8,368 spec. Gewicht, besteht durchschnittlich aus 78 Th. Kupfer und 22 Th. Zinn. Es muss Klang mit Härte und Festigkeit verbinden. Es ist ein sprödes Metall und deshalb ist die Behandlung der Glocke auf der Drehbank nicht mehr ausführbar; die Glocke muss demnach den Ton, den sie zeigen soll, durch den Guss, durch ihre Form und durch die Metallmischung erhalten. Ein Vorurtheil ist es, dass, um der Glocke einen besonders hellen Klang zu verschaffen, Silber beigemischt werden müsse. Die Legirung zu den in der Militairmusik üblichen Lärminstrumenten wie Becken, Piatti, Cimbeln, Tschinellen, so wie zu den chinesischen Tam-Tam oder Gong-Gongs ist dem Glockenmetall ähnlich zusammengesetzt.

β) Kanonenmetall (Geschützmetall, Stückgut, Kanonengut) besteht durchnittlich aus 90 Th. Kupfer und 9 Th. Zinn. Das Kanonenmetall hat die Eigenthümlichkeit, sich zu entmischen, entweder durch eine Art Saigerung, indem zinnreiche leichtflüssige Legirungen von den zinnarmen strengflüssigen sich trennen, oder auch durch Verbrennen, indem das Zinn leichter und früher verbrennt als das Kupfer und die Legirung dadurch stets zinnärmer wird.

γ) Stahlbronze. Nach vielen Versuchen hat Uchatius in Wien bei dem Gusse der Geschützbronze eine gleichmässige Beschaffenheit der Legirung in den Geschützrohren dadurch erreicht, dass in die Mitte der zum Gusse dienenden Gussschale eine Kupferstange von 5 Centim. Durchmesser als Kern eingesetzt und um diese Stange herum die Legirung gegossen wird. Das Kupfer wirkt wärmeentziehend und wird später durch Ausbohren entfernt. Die auf diese Art hergestellten Geschützrohre (aus 92 Th. Kupfer und 8 Th. Zinn) werden gehärtet, indem man das noch nicht genügend ausgebohrte Rohr durch auf einander folgendes Eintreiben von sechs Stahlkolben, deren Durchmesser stets steigt, nach und nach bis auf die gewünschte Weite bringt.

1) J. 1881. 131; 1883. 220 u. 225.

δ) Kunstbronze zu Bildsäulen, Büsten, Verzierungen besteht wesentlich aus Kupfer und Zinn. Sie muss so zusammengesetzt sein, dass sie im geschmolzenen Zustande dünnflüssig genug ist, um die Gussform vollständig auszufüllen und einen reinen scharfen Guss zu liefern, der sich leicht ciseliren lässt und eine schöne Patina annimmt. Als Normalbronze ist nach Elster eine Legirung aus 86,6 Th. Kupfer, 6,6 Th. Zinn, 3,3 Th. Blei und 3,3 Th. Zink zu betrachten, da diese Legirung Homogenität mit Zähigkeit und Festigkeit mit sehr geringer Oxydirbarkeit vereinigt. Man schätzt an der Statuenbronze die Eigenschaft, sich bald mit einer gleichmässigen und schön grünen Oxydschicht (Antikbronze, Patina) zu überziehen, eine Schicht, deren Bildung man auch häufig durch Anwendung chemischer Mittel befördert. Nach Weber erschwert Zink die Patinabildung; er empfiehlt nur möglichst arsenfreies Kupfer mit Zinn zu verwenden. Ein Bronzestandbild mit besonders schöner Patina bestand aus 88,6 Proc. Kupfer, 9,1 Proc. Zinn, 1,3 Proc. Zink und 0,8 Proc. Blei[1]).

ε) Phosphorbronze aus 90 Th. Kupfer, 9 Th. Zinn und 0,5 bis 0,75 Th. Phosphor bestehend, von C. Künzel im Jahre 1871 erfunden, ist in neuerer Zeit als Geschützmetall, als Glockengut, als Kunstbronze, als Achsenlagermetall u. dgl. in Anwendung gekommen. Der Farbeton der Legirung wird, sobald der Phosphorgehalt 0,5 Proc. übersteigt, wärmer, dem des stark mit Kupfer legirten Goldes ähnlicher. Das Korn des Bruches nähert sich dem des Stahles. Die Elasticität wird beträchtlich erhöht, die absolute Festigkeit nimmt in gewissen Fällen um mehr als das Doppelte zu. Auch die Härte wird bedeutend grösser, so dass manche Legirungen von der Feile nur schwierig angegriffen werden. Das geschmolzene Metall ist sehr dünnflüssig und füllt die Formen vollständig aus. Eine der werthvollsten Eigenschaften der Phosphorbronze besteht darin, dass man derselben durch Abänderung der Gewichtsverhältnisse ihrer Bestandtheile sehr verschiedene Eigenschaften ertheilen kann, so ziemlich grosse Härte, Festigkeit und wenig Elasticität für Geschützrohre, oder grosse Härte und Festigkeit, verbunden mit einer bleibenden Elasticität, für Maschinentheile, oder nur Festigkeit neben sehr grosser Dehnbarkeit, wie für Patronenhülsen, oder endlich besondere Vollendung des Gusses, bestimmte Farbentöne bei geringer Härte, wie für Kunstbronzen. Die Phosphorbronze lässt sich bei zweckentsprechender Zusammensetzung und geeigneter Behandlung beim Giessen mit sehr grosser Leichtigkeit walzen und stanzen, ohne an ihrer grossen Festigkeit einzubüssen.

Das Messing. II. Das Messing (Gelbguss)[2]). Zink und Kupfer verbinden sich in allen Verhältnissen mit einander, aber nur das Messing hat unter allen Legirungsverhältnissen technische Anwendung gefunden. Die Menge der beiden Metalle im Messing wechselt je nach der Anwendung, die von dem Messing gemacht werden soll, z. B.

	Cu	Zn	Pb	Sn
gegossenen Uhrrädern	60,66	36,88	—	1,35
Gusswaaren aus Iserlohn . . .	63,70	33,50	0,30	2,50
französischem Messingblech . .	64,60	33,70	1,40	0,24
Messingblech aus Iserlohn . .	70,1	29,9	—	—
Messingdraht aus Augsburg . .	71,89	27,63	0,85	—

Im Allgemeinen ertheilt ein geringerer Zinkgehalt dem Messing eine dunklere röthlichgelbe Färbung, ein grösserer Zinkgehalt eine lichtere gelbliche Färbung. Je grösser der Kupfergehalt ist, desto dehnbarer ist das Messing. In kaltem Zustande ist das Messing hämmerbar und lässt sich strecken, walzen und zu Draht ausziehen; in

1) J. 1882. 184; 1884. 242.

2) Bereits Plinius erwähnt, dass sich Galmei auch in Schmelzöfen bilde (in denen Zink haltige Erze verhüttet werden). Nach Aristoteles verwendeten zuerst die Messinöken am Schwarzen Meere Galmei, um dem Kupfer eine schöne Goldfarbe zu geben. Die Kupfer-Zinklegirung wurde von den Römern noch nicht besonders genannt; man hielt das Metall nur für ein schön gefärbtes „Aes“. Im Mittelalter wird für das Messing der griechische Name Orichalk, d. h. Bergmetall gebräuchlich. Seit dem 15. Jahrhundert nennen die deutschen Bergleute dieses Metall mit dem noch heute üblichen Namen Mossin oder Messing. Vielleicht bezog sich dieses Wort auf jene Messinöken, welche als die ersten Erzeuger der Zink-Kupferlegirung galten. Ueber die Natur des Messings blieb man bis in die neue Zeit unklar. Die Alchymisten des Mittelalters glaubten gleich den Alten, dass das Kupfer durch den Galmei einfach gefärbt werde. Das metallische Zink wird erst im 16. Jahrhundert von Paracelsus genannt; aber seine Beziehung zum Messing wurde noch lange nicht erkannt. Nach wie vor verwendete man nur den Galmei, um das Kupfer zu „färben“.

heissem Zustande erhält es leicht Brüche und Risse. Ein hämmerbares Messing *(yellow metall)*, welches sich in der Glühhitze unter Hammer und Walzen strecken lässt, erhält man durch Zusammenschmelzen von 40 Th. Zink mit 60 Th. Kupfer. Das Messing hat vor dem reinen Kupfer vielfache Vorzüge. Es hat eine angenehmere Farbe, oxydirt sich nicht so leicht, besitzt grössere Härte und Steifheit (und eignet sich nur deshalb zu Blechgefässen und Stecknadeln), niedrigeren Schmelzpunkt und ist im geschmolzenen Zustande weit dünnflüssiger, ohne beim Erstarren wie das Kupfer blasig zu werden; es ist aus diesem Grunde, und weil es weit billiger ist als Kupfer, zu Gusswaaren ein schätzbares Material. Ein Zusatz von Blei (1 bis 2 Proc.) macht das Messing zur Bearbeitung auf der Drehbank geeignet; solches Messing lässt sich auch besser feilen, da es die Feilen nicht verschmiert.

Die Fabrikation des Messings geschah früher durch Zusammenschmelzen von Galmei, Kohle und Schwarzkupfer, jetzt allgemein durch Zusammenschmelzen von metallischem Zink mit Garkupfer. Die einfachste und vorzüglichste Methode besteht in der Anwendung gewöhnlicher Tiegel, in welche Kupfer und Zink mit einander geschichtet eingetragen werden und eine starke Decke von Kohlenstaub erhalten. Die beliebten kleineren Kunstgegenstände aus sog. „Cuivre poli“, Glanzmessing, werden namentlich in Berlin hergestellt.

Dem Messing ähnliche Legirungen sind Tombak (rothes Messing, Rothguss, Rothmetall), welches auf etwa 85 Th. Kupfer 15 Th. Zink enthält. Aus 2 Th. Zink und 11 Th. Kupfer stellt man in Nürnberg und Fürth die Legirung dar, die von den dortigen Metallschlägern zu Blattgold (Goldschaum) verarbeitet wird. Andere Kupferzinklegirungen von goldähnlicher Farbe, die jetzt keine oder doch nur spärliche Anwendung finden, sind: Prinzmetall, Semilor, Oreïde, Mannheimer Gold, Pinchbak u. dgl. Das in neuerer Zeit aufgetauchte Aichmetall besteht aus 60 Th. Kupfer, 38,2 Th. Zink und 1,8 Th. Eisen; es ist wesentlich schmiedbares Messing. Das Sterrometall ist von ähnlicher Zusammensetzung, jedoch weit härter. Das Muntzmetall, in England zu Schiffsbeschlägen, zu Bolzen, Schiffsnägeln u. dgl. vielfach verwendet, besteht aus Kupfer und Zink in Verhältnissen, welche zwischen 50 Proc. Zink und 63 Proc. Kupfer bis zu 39 Proc. Zink und 50 Proc. Kupfer schwanken. Die Legirung zur „Kupferscheidemünze“ (richtiger Bronzemünze) besteht in Frankreich, Schweden, Grossbritannien, Spanien, Russland, Norwegen, Griechenland, Serbien und Rumänien aus 95 Th. Kupfer, 3,5 Th. Zinn und 1,5 Th. Zink, in Dänemark aus 90 Th. Kupfer, 5 Th. Zinn, 5 Th. Zink. Die deutschen Reichskupfermünzen (2- und 1-Pfennigstücke) sind aus einer Legirung von 95 Th. Kupfer, 4 Th. Zinn und 1 Th. Zink geprägt. Von ersteren wiegen 300, von letzteren 500 Stück ein Kilogr. Das unter dem Namen Weissmessing vorkommende Metallgemisch besteht wie das Bathmetall aus 55 Th. Kupfer und 45 Th. Zink, und wie das Lüdenscheider Knopfmetall aus 20 Th. Kupfer und 80 Th. Zink.

Bronzefarben. Die Bronzefarben (Metall- oder Staubbronze), welche gegenwärtig zum Bronziren von Gyps- und Holzgegenständen, sowie von Metallgusswaaren, ferner in der Buch- und Steindruckerei, in der Lackirerei, in der Wachstuch-, Buntpapier- und Tapetenfabrikation ausgedehnte Anwendung finden, werden aus den Abfällen der Metallschlägerei, aus der sogenannten Schawine durch Feinreiben und Erhitzen mit etwas Oel, Talg, Paraffin oder Wachs dargestellt; die hierbei sich bildenden schönen Farben (violet, kupferroth, orange, goldgelb, grün) sind Anlauffarben. Bronzen von gröberem Korn heissen Brocate; sie findet theils für sich zu dekorativen Zwecken, theils zur Herstellung von ordinärerem Bronzepulver Anwendung.

Der Kupfergehalt der Bronzefarben ergab sich z. B. für Bayerische Bronzen (aus Fürth und Nürnberg, 1867): Kupferroth 98,92 Proc., Violet 98,82, Orange 95,30, Hochgelb 81,55 und Speisegelb 82,34 Proc.

Das Neusilber. III. Das Neusilber (Argentan, Pakfong, Weisskupfer, Maillechort) ist eine Legirung aus Kupfer, Nickel, Zink oder Zinn, die man auch betrachten kann als Messing mit einem Zusatze von $^1/_6$ bis $^1/_3$ Nickel. Das Neusilber ist von gelblich weisser Farbe, von dichtkörnigem oder feinzackigem Bruche, 8,4 bis 8,7 spec. Gewicht und ist härter, aber fast ebenso dehnbar als gewöhnliches Messing. Es ist im hohen Grade politurfähig. Bei der Bereitung des Neusilbers werden Zink, Kupfer und Nickel im zerkleinerten Zustande, letzteres meist als Würfelnickel angewendet. Man bringt die Metalle gemengt in einen Tiegel, doch in der Weise, dass oben und unten etwas Kupfer zu liegen kommt, bedeckt das Ganze mit Kohlenpulver und schmilzt,

wobei öfters umgerührt wird. Die beste Sorte Neusilber gleicht einer Silber-Kupferlegirung von 0,750 Silbergehalt und nimmt eine schöne Politur an, welche an der Luft längere Zeit unverändert bleibt. Es wird von sauren Flüssigkeiten weit weniger als Kupfer und Messing angegriffen, weshalb es ohne Gefahr zu Geschirren, in denen Speisen aufbewahrt werden sollen, Anwendung finden kann. Die Menge der Bestandtheile beträgt Kupfer 50 bis 66 Proc., Zink 19 bis 31 und Nickel 13 bis 18,5 Proc., doch findet man in neuerer Zeit bei der Analyse billiger Neusilberartikel zuweilen weit geringere Mengen von Nickel. Statt Nickel wird neuerdings auch wohl Mangan verwandt (S. 48).

Das Neusilber ist selbst auf dem Probirsteine kaum von Silberlegirung von 0,750 zu unterscheiden. Befeuchtet man aber den Strich mit Salpetersäure, so wird er rascher gelöst als der von Silber, und auf Zusatz von Chlornatriumlösung erfolgt keine Trübung. Es wird zum grossen Theile als gewalztes Blech verarbeitet. Das im Handel vorkommende Alfénide, aus dem man Leuchter, Milchkannen, Theeservice, Gabeln, Löffel u. s. w. fabricirt, ist galvanisch versilbertes Neusilber, welches etwa 2 Proc. seines Gewichtes an Silber enthält. Der Alfénide gleich sind die unter dem Namen Perusilber, Chinasilber, Christofle und Alpacca üblichen versilberten Nickellegirungen. Das *tiers-argent* (Drittel-Silberlegirung) besteht aus 27,5 Silber und 62,5 Kupfer, Nickel und Zink.

Eine andere silberhaltige Nickellegirung wird in der Schweiz seit 1850 als Scheidemünzmetall angewendet. Es sollen in 100 Theilen enthalten

die Stücke von	Silber	Kupfer	Zink	Nickel
20 Rappen	15	50	25	10
10 „	10	55	25	10
5 „	5	60	25	10

Das unter dem Namen Suhler Weisskupfer früher im Handel sich findende Metall enthielt 88 Th. Kupfer, 8,75 Th. Nickel und 1,75 Th. Antimon, sie wurde aus alten Schlackenhalden gewonnen zu Sporen und Gewehrgarnituren verwendet und ist die erste Nickellegirung, die in den Gewerben Anwendung fand (vgl. S. 50).

Kupferamalgam. Eine Verbindung von 30 Th. Kupfer und 70 Th. Quecksilber, die man erhält, indem man Kupferpulver mit salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchtet, darauf mit heissem Wasser übergiesst und durch Reiben die nöthige Menge Quecksilber incorporirt, ist unter dem Namen Metallkitt bekannt; sie ist eine weiche Masse, welche nach einigen Stunden erhärtet. Sie wird auch als Zahnkitt angewendet.

Blei.

Blei, Vorkommen desselben. Das Blei ist seit den ältesten Zeiten bekannt. In der Natur kommt es nur sehr selten gediegen, häufig aber an Schwefel gebunden als Bleiglanz (PbS) und als Bournonit (Spiessglanzbleierz) vor. Letzteres Bleierz besteht aus 41,77 Th. Blei, 12,76 Kupfer, 26,01 Antimon und 19,46 Schwefel ($Cu_6Sb_2S_6 . 2\,Pb_3Sb_2S_6$), und wird auf Blei und Kupfer verarbeitet. Ausserdem findet es sich noch als Weissbleierz (Cerussit, Bleicarbonat, $PbCO_3$), als Grünbleierz (Pyromorphit, Bleiphosphat, $3\,Pb_3(PO_4)_2 + PbCl_2$), als Mimetesit (Bleiarseniat, $3\,Pb_3(AsO_4)_2 + PbCl_2$), als Vitriolbleierz (Anglesit, Bleisulfat, $PbSO_4$), als Gelbbleierz (Bleimolybdat, $PbMoO_4$) und als Rothbleierz (Krokoit, Bleichromat, $PbCrO_4$).

Gewinnung des Bleies durch Niederschlagsarbeit. Man gewinnt das Blei[1]) fast nur aus dem Bleiglanz. Die Gewinnung des Bleies aus dem Bleiglanze durch Niederschlagsarbeit gründet sich auf das Verhalten des metallischen Eisens zu Bleiglanz. Wenn man Schwefelblei mit metallischem Eisen erhitzt, so bildet sich Schwefeleisen und metallisches Blei ($PbS + Fe = FeS + Pb$). Bei der Niederschlagsarbeit wird der

1) J. 1880. 187; 1881. 74; 1882. 140 u. 230; 1883. 170 u. 186; 1884. 168.

Bleiglanz, der von dem fremden Gestein durch Ausschmelzen oder Schlämmen getrennt worden ist, mit Eisengranalien gemengt in einem Schachtofen niedergeschmolzen. Man erhält metallisches Blei (Schachtofen-Werkblei) und Bleistein[1]). Anstatt des metallischen Eisens wendet man zur Abscheidung des Bleies aus dem Bleiglanz Eisenerze, Eisenfrischschlacken u. s. w. an, welche auch noch durch ihren Sauerstoff entschwefelnd wirken.

Fig. 33, 34 und 35 zeigen einen Bleischmelzofen (Sumpfofen). Der Herd und Sumpf *CD* des Ofens liegt zum Theil ausserhalb des Ofens. Die aus dem Schachte *B* entweichenden Gase gehen, ehe sie in die Esse *T* gelangen, durch Kammern (Fluggestübbekammern), in welchen sich die durch das Gebläse *o* fortgerissenen Erztheilchen absetzen. Die gattirten Erze, mit Eisengranalien vermischt, werden in abwechselnden Schichten in den Ofen eingetragen. Die flüssigen Produkte sammeln sich in dem Sumpfe *C* an. Die Produkte sind ausser obenaufschwimmenden Schlacken silberhaltiges Blei und Bleistein. Je nach der Quantität und Qualität der in dem Steine enthaltenen Metalle wird derselbe geröstet und auf Vitriol oder Cementkupfer verarbeitet oder mit reichen Bleischlacken und Eisengranalien verschmolzen und auf Blei verarbeitet. Die Schlacken lässt man in dem Maasse, als sie sich bilden, über eine geneigte Ebene abfliessen, bis der Sumpf mit den übrigen Produkten angefüllt ist. Hierauf öffnet man mit einer Stange den Stich, d. h. die Oeffnung des zu dem zweiten tiefer liegenden Herdes (Stichtiegel) *E* führenden Kanales, um die Produkte dahin abzulassen. In diesem Vorherd hebt man den erstarrenden Bleistein in Scheiben ab; das darunter steckende Blei (Werkblei) kommt zum Pattinsoniren oder Entsilbern mittels Zink.

Fig. 33.

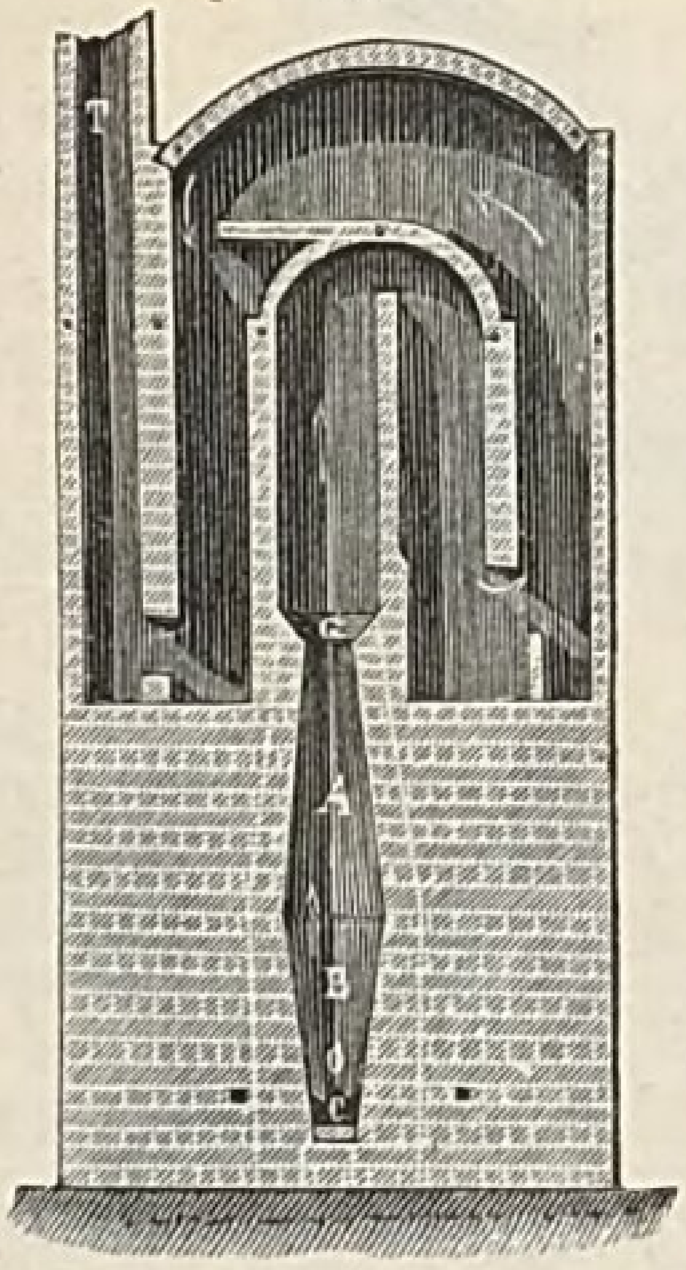


Fig. 34.

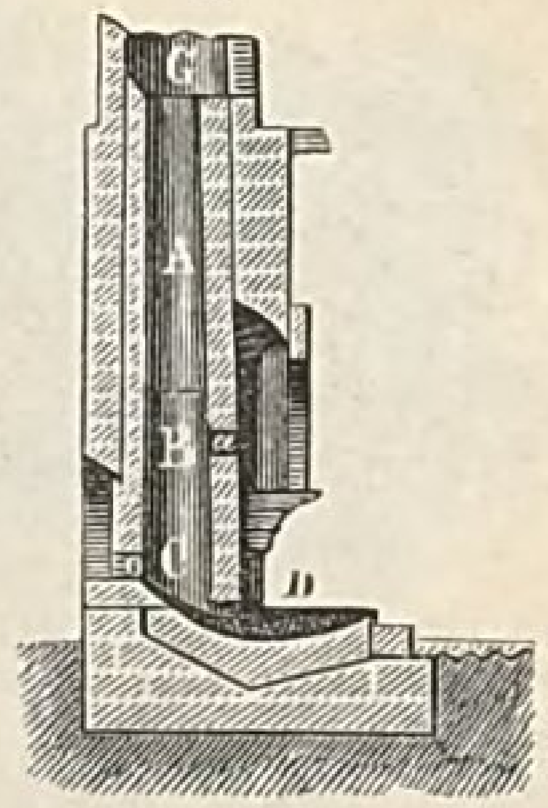
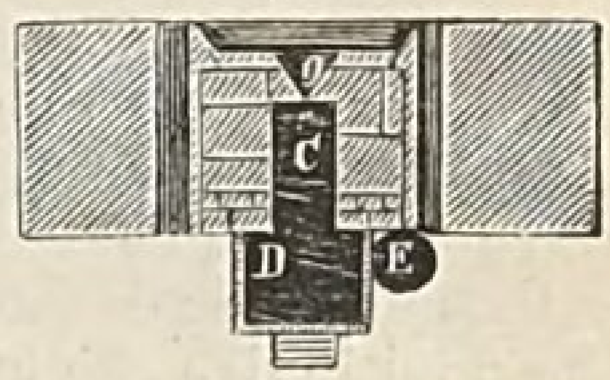


Fig. 35.



Gewinnung des Bleies durch Röstarbeit.

II. Die Gewinnung des Bleies aus dem Bleiglanze durch Rösten in Flammenöfen gründet sich auf das Verhalten des Bleioxydes und Bleisulfates gegen Bleiglanz. Durch die Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft wird ein Theil des Bleiglanzes zu Bleioxyd und Schwefligsäure oxydirt, nebenbei bildet sich auch Bleisulfat. Durch den Sauerstoff des Bleisulfates und des reinen Bleioxydes wird der Schwefel des noch unzersetzt gebliebenen Bleiglanzes oxydirt und entfernt ($2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2$; $PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2$). Ist bei dem Röstungsprocesse überschüssiger Bleiglanz vorhanden, so bildet sich ein Bleisubsulfuret (Pb_2S), aus welchem metallisches Blei, indem der Rückstand sich höher schwefelt, aussaigert ($2\,Pb_2S = 2\,PbS + 2\,Pb$).

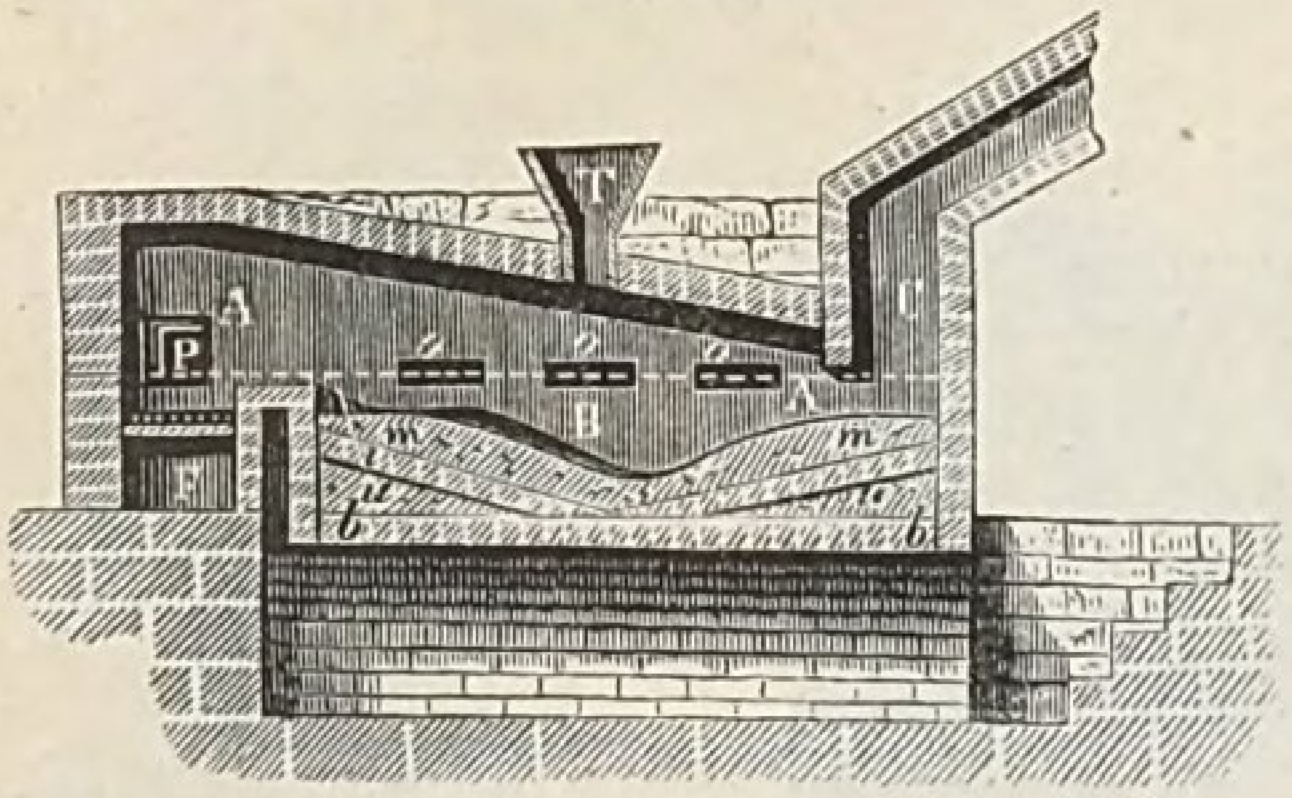
Auf diesen Process, Röstsaigerprocess genannt, mit welchem die Anwendung von Flammenöfen mit vertieftem Herde verbunden ist, gründet sich das englische Ver-

1) Freiberger Schachtofen-Werkblei und Bleistein ist nach Th. Richter zusammengesetzt aus

	Werkblei Muldener Hütte	Werkblei Halsbrücke	Bleistein
Blei	97,56	96,69	27
Silber	0,45	0,53	2
Kupfer . . .	0,57	0,20	10
Eisen	0,57	0,06	39
Arsen, Antimon . .	1,52	1,30; 9,71	22
Schwefel . . .	—	—	

fahren der Bleigewinnung. Die gewöhnliche Einrichtung der Flammenöfen zum Verschmelzen der Bleierze in Derbyshire und Cumberland geht aus der Zeichnung Fig. 36 hervor. Der Herd, welcher aus Schlacken zusammengeschmolzen ist, ruht auf einer massiven Mauer. Die Fläche desselben ist von allen Seiten gegen die Abstichseite geneigt. Hier befindet sich die Abstichöffnung und in deren tiefster Stelle das Stichloch, aus welchem das Blei in den Vortiegel abfliesst. Der Ofen ist mit sechs Thüröffnungen *o* versehen, von denen sich drei auf der Abstichseite und eine gleiche Anzahl auf der Rückseite befinden. Die zu verhüttenden Erze werden durch eine verschliessbare, trichterförmige Oeffnung *T* auf den Herd des Ofens gebracht. Gewöhnlich werden jedesmal 800 Kilogr. Bleischliche eingetragen und in einer Zeit von 6 bis 7 Stunden verarbeitet. Der Aufwand an Steinkohle beträgt ungefähr die Hälfte der Erze. Das Erz wird gleichmässig über den Herd ausgebreitet, dann verschliesst man die Thüren des Ofens, damit dieser allmählich sich erwärme. Nach zwei Stunden öffnet man wieder, bis der den Ofen erfüllende Rauch verschwunden ist, schliesst aufs Neue und gibt ein starkes Feuer. Später werden die Thüren zum zweiten Male geöffnet und das Erz abwechselnd durch die eine und die andere Seitenöffnung des Ofens umgerührt. Die Masse wird nun teigig und das Blei rinnt von allen Seiten ab. Man setzt die Arbeit des Umrührens etwa eine Stunde lang fort und dann fängt die Masse an, in einen fast flüssigen Zustand überzugehen. Diese Neigung zum Flüssigwerden befördert man durch Zusätze von Flussspath. Sobald sie vollkommen dünnflüssig ist, lässt man die oberste Schlacke abfliessen und bringt sie durch Begiessen mit Wasser zum Erstarren. Man nennt sie weisse Schlacke; sie ist von weisser oder lichtgrauer Farbe, hat ein emailähnliches Aussehen und enthält oft bis zu 22 Proc. schwefelsaures Blei. Durch die mittlere Thür wird dann Steinkohlenklein geworfen, um die auf dem Metalle zurückgebliebene zähflüssige und noch reichhaltige Schlacke zum Erstarren zu bringen. Zuletzt wird die Stichöffnung aufgemacht und das Blei in den Stichtiegel abgestochen.

Fig. 36.



In Altenau werden oberharzer **Bleierzschliege** mit 54 bis 55 Proc. Blei, 0,08 Proc. Silber, 0,90 Proc. Kupfer, 7 bis 8 Proc. Zink und 14 bis 18 Proc. Kieselsäure in einem einherdigen Flammenofen geröstet. Zum Schmelzen des Röstgutes werden 2förmige **Schachtöfen** (Fig. 37a und b) verwendet, deren Schacht *A* von den Formen ab 4 Meter in einer Weite von 1,2 Meter aufsteigt und dann in einen 1 Meter hohen schmiedeeisernen Gichtaufsatz endet, welcher sich oben bis zu 1,5 Meter erweitert. Bis 1 Meter über der Form ist dem Schachte zur Bildung einer Rast eine geringe Neigung gegeben, mit welcher die Vorwand des Ofens parallel läuft. Ein schmiedeeiserner Wasserkühlapparat *e*, welcher die Rückwandmauer des Ofens mantelförmig umgibt, schützt diese gegen die Einwirkung der Beschickung vor Corrosion, ohne auf die Schmelzmasse selbst zu stark kühlend einzuwirken.

Fig. 37a.

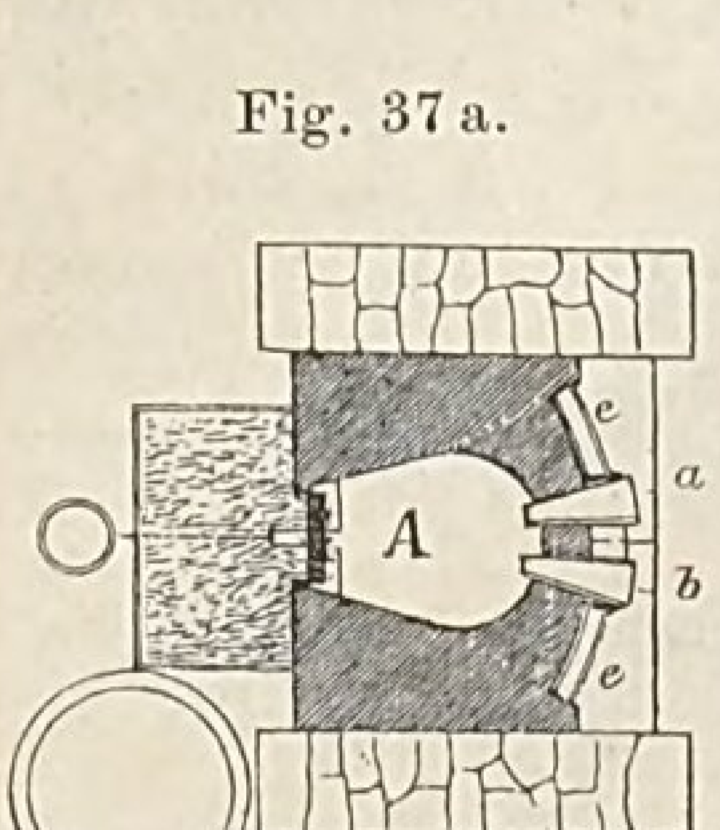
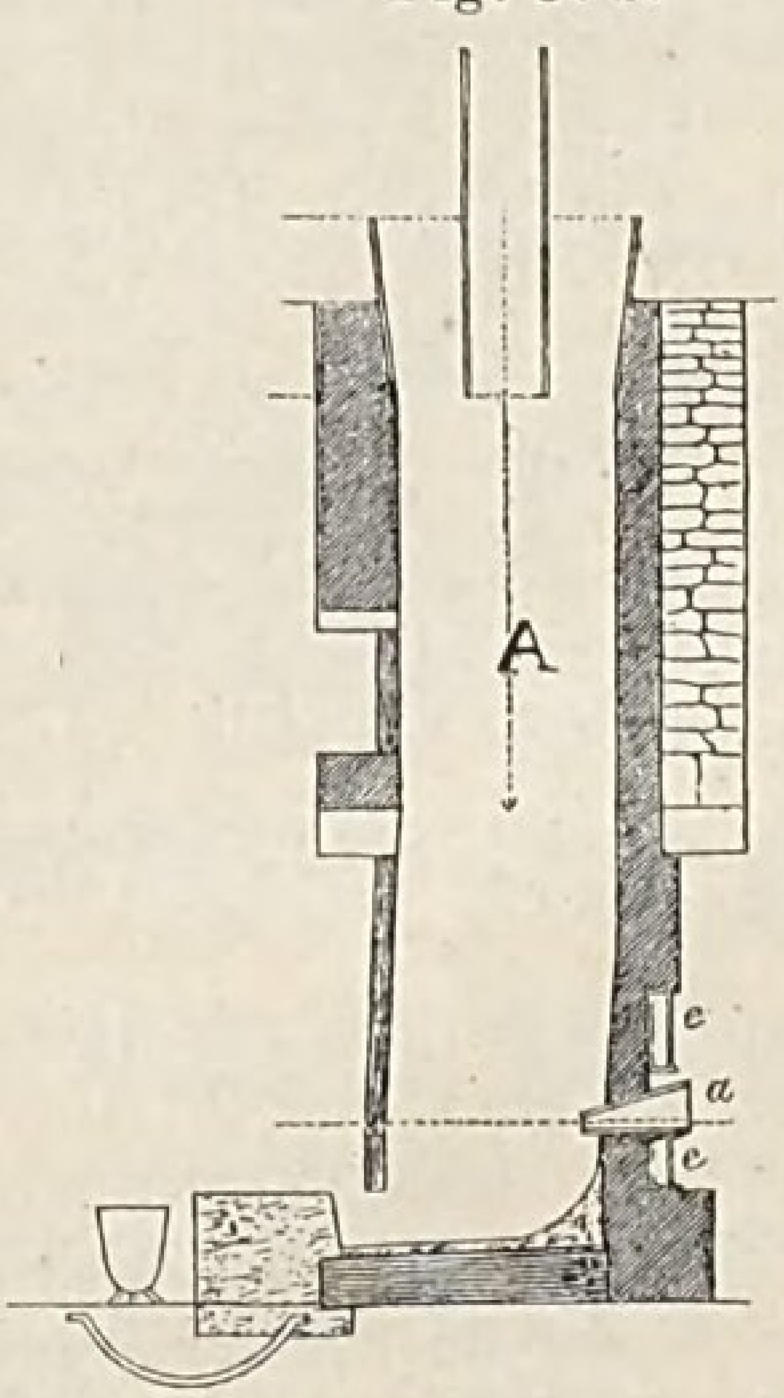


Fig. 37b.



Gegenwärtig (1883) werden 4 Tonnen Röstgut mit 1 Tonne rohem Schliege gattirt und diese 5 Tonnen Schmelzgut je nach dem Gehalte an Kieselsäure und Zink mit 1 bis 1,25 Tonnen Puddelschlacke, 1 bis 1,25 Tonnen Oker'schen Extractionsrückständen und 0,75 bis 1,5 Tonnen Kalk, im Durchschnitt mit 3,25 bis 3,5 Tonnen der genannten basischen Vorschläge beschickt. Dazu

treten noch Schlacken von derselben Arbeit nach Bedürfniss. Aus einer solchen Schicht werden 32 bis 34 Gichten mit je 50 Kilogr. Koks gemacht und werden 60 solcher Gichten in 24 Stunden durchgesetzt, bei einer Windpressung von 14 bis 20 Millim. Quecksilber. Die im 1. Quartal 1882 abgesetzte Schlacke enthielt:

Kieselsäure	30,32
Bariumsulfat	0,19
Blei	1,13
Kupfer	0,18
Silber	0,0007
Antimon	0,09
Eisenoxydul	35,72
Thonerde	3,20
Zinkoxyd	7,27
Manganoxydul	1,66
Kobalt und Nickel	Spur
Kalk	16,15
Kali (K_2O)	0,67
Natron	0,61
Schwefel	1,47
Phosphorsäure (P_2O_5)	2,04

Ist der Metallgehalt der Schlacke höher, so ist dies ein Zeichen, dass zur Zerlegung des kieselsauren Bleies noch Basen fehlen. Bilden sich im Sumpfe des Ofens Ausscheidungen, wobei der Gehalt der Schlacke meist unter den Durchschnitt herabgeht, so deutet dies auf einen Ueberschuss von basischen Zuschlägen. Die den Schmelzgang hindernde Einwirkung des Zinkgehaltes der Schliege muss neben der Verminderung des Kalk- und Erhöhung des Eisengehaltes in der Beschickung noch durch Vorschläge von Schlacken aus der nämlichen Arbeit beglichen werden.

Flugstaub. Nach M. Freudenberg ist der Absatz von Flugstaub abhängig von der Temperatur der Gase und der Grösse der Wandflächen. Dem entsprechend nimmt die Ablagerung in den oberen Kammerabtheilungen rascher ab als in den unteren. Der Gehalt des Flugstaubes an Silber, Zink und Antimon ist am grössten in der Nähe des Ofens und nimmt mit der Länge der Kanäle ab. Entnommene Proben enthielten 60,5 bis 67 Proc. Blei, 3,2 bis 4,2 Proc. Zink, 0,003 Proc. Silber, 14,1 bis 14,8 Proc. Schwefelsäure, 5,4 bis 6,2 Proc. Schwefel, 1 bis 2,1 Proc. Eisenoxyd und Thonerde, 5,8 bis 8 Proc. Kohle, 0,3 bis 0,4 Proc. Antimon, 0,16 bis 0,24 Proc. Arsen und 0,6 bis 4,1 Proc. Kalk. Es hat sich ferner gezeigt, dass die in den Rauchkanälen als Flugstaub sich ablagernden Metallmengen in gleichem Verhältniss stehen zur Quadratfläche der Kanalwandungen. Er empfiehlt daher parallel der Zurichtung in den Flugstaubkammern Bleche u. dgl. aufzuhängen. Schlösser will statt dessen Kühlröhren, Walker Elektricität anwenden (vgl. J. 1885).

Werkblei. Das durch die Niederschlags- oder durch die Röstarbeit gewonnene Blei heisst Werkblei und enthält Silber, Kupfer, Antimon u. s. w. Um das Silber aus demselben abzuscheiden, unterwirft man das Werkblei der Entsilberung, entweder auf dem Treibherde, durch Pattinsoniren, oder durch Behandeln mit Zink nach dem Verfahren von Cordurié (s. Silber) oder aber durch Elektricität (S. 120). Die durch den Treibprocess entstandene Bleiglätte wird entweder als solche verwerthet oder durch den Frischprocess zu metallischem Blei reducirt. Das Frischen geht in Flammenöfen vor sich, auf deren Herden man die Bleiglätte mit Kohlen schichtet. Das auf diesem Wege gewonene Blei enthält wenig Kupfer, Antimon, auch wohl etwas Silber. Es ist daher minder weich (Hartblei) als das aus reiner Glätte dargestellte Blei (Weichblei). Die Zusammensetzung verschiedener Freiberger Bleisorten ergibt sich aus nachstehenden Analysen von Reich (siehe Tabelle Seite 74).

Frischprocess.

Eigenschaften des Bleies. Das Blei, wie es als raffinirtes und pattinsonirtes Blei im Handel vorkommt, zeigt eine eigenthümlich lichtgraue Farbe. Es ist im Ganzen wenig geneigt, krystallinisches Gefüge anzunehmen und zeigt auf der Bruchfläche ein gleichartiges geschmolzenes Ansehen, doch erhält man es bei gewissen metallurgischen Arbeiten krystallisirt in Formen des Tesseralsystems (Combinationen von Würfel und Oktaëder), so z. B. beim Pattinsoniren. Das Blei zeichnet sich durch Weichheit und Biegsamkeit aus, daher es einen ziemlich hohen Grad von Dehnbarkeit, aber nur geringe absolute Festigkeit besitzt. Frisch geschabt oder geschnitten zeigt es einen starken Glanz, der aber an der Luft sich bald verliert. An den

	Rohes Werkblei	Raffinirtes Blei	Hartblei	Antimonblei Muldener Hütte	Antimonblei Halsbr. Hütte
Blei	97,72	99,28	87,60	90,76	87,60
Arsen	1,36	0,16	7,90	1,28	0,40
Antimon	0,72	Spur	2,80	7,31	11,60
Eisen	0,07	0,05	Spur	0,13	Spur
Kupfer	0,25	0,25	0,40	0,35	Spur
Silber	0,49	0,53	—	—	—

Händen, auf Papier und auf leinenen Zeugen färbt es stark ab. Die Härte wird durch Bearbeitung nicht merklich erhöht. Das spec. Gewicht des raffinirten und pattinsonirten Bleies = 11,370, das des gegossenen 11,352 und des gewalzten 11,358. Das aus den Erzen dargestellte Blei ist fast immer mehr oder weniger mit anderen Metallen verunreinigt. Gewöhnliche Verunreinigungen sind Kupfer, Antimon und Arsen, selten Zink, noch seltener Eisen. Eine andere häufige Verunreinigung des Bleies ist die mit Bleioxyd, von dem geringe Mengen dem Metalle mechanisch beigemengt sind. Kommt die Dehnbarkeit in Betracht, wie bei der Herstellung von Bleiblech, so ist beim Verschmelzen die Bildung des Oxydes zu verhüten. Das Blei gehört zu den leichtflüssigen Metallen, es schmilzt schon bei 332°; es erstarrt ruhig und mit eingesenkter Oberfläche. Bis fast zum Schmelzpunkt erhitzt, wird es spröde und bricht durch starkes Hämmern in Stücke von eigenthümlich stänglicher Struktur. Erhitzt man Blei bis zu einem gewissen Grade, so lässt es sich zu soliden oder hohlen Cylindern pressen, von denen erstere für die Anfertigung von Geschossen dargestellt, letztere aber in Form von Röhren in grossem Maassstabe gezogen werden. Bei starker Weissglühhitze geräth es bei Abschluss der Luft in eine kochende Bewegung und verdampft. Das Blei lässt sich nur schwierig feilen, indem die Feilspäne ihrer Weichheit wegen die Vertiefungen der Feile verstopfen; dagegen mit der Raspel bearbeiten. Das Blei nimmt höchstens 1,5 Proc. Zink und 0,07 Proc. Eisen auf, dagegen um so mehr Kupfer, je höher die Temperatur ist. — Die Anwendung des Bleies ist eine sehr vielfältige. Man benutzt es in der Form von (gewalzten) Bleiplatten zum Bedachen, zu Siedepfannen für Schwefelsäure, Vitriol und Alaun, zu Bleikammern in der Fabrikation der Schwefelsäure, ferner zu Wasser- und Gasleitungsröhren, Retorten, in dünnen Folien zum Einwickeln des Schnupftabaks (Tabakblei), eine durchaus unstatthafte Anwendung, da der Tabak bleihaltig und dadurch gesundheitsschädlich wird, zur Fabrikation des Schrots, zum Giessen von Kugeln, zu Bleimantelgeschossen für gezogene Geschützrohre, zu Legirungen, bei hüttenmännischen Processen zum Ausbringen einiger Metalle, wie des Silbers und Goldes, zur Darstellung des Bleizuckers, der Mennige, des Bleiweisses und anderer Bleipräparate. Es ist anerkannt, dass das Blei für gewisse Zwecke eine besondere Beschaffenheit wünschenswerth macht, oder auch, dass es gewisse Eigenschaften nicht besitzen darf. So ist für Röhren das entsilberte weiche Blei am geeignetsten, weil es dem Drucke des Wassers am meisten Widerstand leistet; für die Bleikammern der Schwefelsäurefabriken ist das reinste Blei ebenfalls das beste. Für die Darstellung der Mennige und des Bleiweiweiss muss das Blei kupferfrei sein.

Anwendung des metallischen Bleies.

Schrotfabrikation.

Der Schrot (Flintenschrot, Bleischrot) ist bezüglich seiner Herstellung insofern merkwürdig, als man sich dabei keiner Giessform bedient, da er in der That aus erstarrten Bleitropfen besteht. Reines Blei wird in der Schrotfabrikation nicht angewendet, sondern stets mit geringen Mengen Arsen legirt, wodurch es die Eigenschaft erhält, sich leichter körnen zu lassen. Gewöhnlich setzt man 0,3 bis 0,8 Proc. Arsen hinzu; zu viel Arsen bewirkt eine linsenförmige Abplattung der Körner, zu wenig eine länglichrunde Form. Man setzt das Arsen entweder in Natur oder als Schwefelarsen oder als Arsenigsäure zu. Setzt man das Arsen als Arsenigsäure zu, so bedeckt man die Oberfläche des geschmolzenen Bleies mit Kohlenstaub und steigert die Hitze sofort bis zur Rothglut. Das Arsen wird in grobes Papier gewickelt in einem eisernen Drahtkorbe in das geschmolzene Blei eingetragen und gut umgerührt. Zum Körnen des Bleies bedient man sich Blechkessel mit flachem Boden (Schrotform), die siebartig mit runden Löchern von gleichem Durchmesser versehen sind. Wollte man das Blei einfach in die Schrotform giessen, so würden sich weit mehr ovale als runde Körner bilden. In der Form muss sich daher eine poröse Masse befinden, welche sich fest an die Wände anlegt und das flüssige Blei in einer Temperatur erhält, dass es weder zu leicht noch zu schwierig durch die Poren fliesst. Dazu eignet sich das von dem geschmolzenen Metall abgeschöpfte Gekrätz. Indem sich das flüssige Metall durch das Gekrätz einen Weg brechen muss und in einzelnen Tropfen durch die Formlöcher fliesst, nimmt es während des freien Falles, wie die Tropfen jeder anderen Flüssig-

keit, Kugelgestalt an. Die Temperatur des geschmolzenen Bleies richtet sich nach der Schrotnummer, bei grobem Schrot muss sie so sein, dass ein hineingehaltener Strohhalm kaum gebräunt wird. Man erbaut eigene hohe thurmartige Gebäude, auf deren Höhe sich die Schrotform befindet. Statt der Thürme kann auch ein tiefer Brunnen oder Schacht dienen. Die während des Herabfallens erstarrten Schrotkörner werden in einem Gefässe mit Wasser aufgefangen, welches auf 100 Th. 0,025 Th. Schwefelnatrium gelöst enthält, um durch Bildung eines dünnen Ueberzugs von Schwefelblei die Oxydation der Schrotkörner an der Luft zu verhindern. — Nach einem durchaus verschiedenen Principe wird der sogenannte Centrifugalbleischrot dargestellt. Man dreht nämlich eine Scheibe, welche mit einer siebartig durchlöcherten Scheidewand aus Messingblech versehen ist, mit einer Randgeschwindigkeit von 333 Meter per Minute und giesst die geschmolzene Bleilegirung auf dieselbe. Das Metall wird durch die Löcher der Seitenwand in Folge der Centrifugalkraft in glänzenden, gleichgrossen Körnern auf einen um die Scheibe kreisförmig angebrachten Schirm aus Leinwand geworfen, ohne dass dieselben oval oder cylindrisch werden. Die gleichfalls in Centrifugalbewegung versetzte und sich mit grosser Geschwindigkeit erneuernde Luftmasse bringt die Körner zum Erstarren noch ehe sie den Leinwandschirm berühren. — Die beim Durchgehen durch eine und dieselbe Schrotform entstehenden Körner sind nicht von gleicher Grösse. Man sortirt sie deshalb durch Siebe mit kreisrunden Löchern. Sind die Schrotkörner nach der Grösse sortirt, so müssen auch noch diejenigen abgesondert werden, welche nicht vollkommen rund sind oder andere Fehler haben. Zu diesem Zwecke bedient man sich einer etwas gegen den Horizont geneigten und mit Randleisten versehenen langen Tafel, an deren Seiten Rinnen angebracht sind und welche in horizontaler Richtung hin und herbewegt wird. Die runden Körner fallen in einen Kasten, der zu ihrer Aufnahme bereit steht, während die fehlerhaften, birnenförmigen Schrote entweder liegen bleiben oder seitwärts in die Rinne und von da in einen besonderen Kasten laufen. Die letzte Operation ist das Scheuern und Glätten. Zu dem Ende gibt man sie nebst Graphit (auf 100 000 Th. Schrot 6 Th. Graphit) in die Scheuertonne, die sich um eine eiserne Axe bewegt, und lässt so lange rotiren, bis der Schrot den erforderlichen Grad von Glätte und Glanz erlangt hat. Anstatt des Graphits hat man in England Quecksilber oder Zinnamalgam zum Ueberziehen der Schrotkörner angewendet, wodurch die Körner einen vorübergehenden weissen Glanz annehmen; das Quecksilber erhöht jedoch die Fabrikationskosten, ohne das Fabrikat zu verbessern. Wenn eine weisse oder bronzeähnliche Farbe der Schrotkörner verlangt würde, möchte es zweckmässiger sein, beim Glätten anstatt des Graphits Bronzepulver in die Scheuertonne zu geben. Der Bleiverlust in der Schrotfabrikation beträgt gegen 2 Proc. Gewöhnlich werden zehn verschiedene Schrotkaliber gefertigt und zwar von Nr. 0, dem gröbsten, bis Nr. 14 oder 15, dem feinsten. Die kleinsten Körner führen den Namen Vogeldunst, die gröbsten Rehposten oder Schwanenschrot. Die Rehposten werden in Freiberg in 13 Grössen hergestellt und zwar enthält beispielsweise Rehposten Nr. 1 122 Stück und Nr. 13 384 Stück in 1 Kilogr.

Legirungen des Bleies.

Von den Legirungen des Bleies sind zu erwähnen das Schnellloth der Klempner (gleiche Theile Blei und Zinn), die Legirung zu Orgelpfeifen (96 Th. Blei und 4 Th. Zinn), das Zapfenlagermetall (*antifriction metal;* 4 Th. Zinn, $5^1/_2$ Th. Blei und 1 Th. Antimon), das Hartblei (eine Legirung von Blei mit Antimon), die Legirung zu Schiffsnägeln (3 Th. Zinn, 2 Th. Blei, 1 Th. Antimon), das Calain der Chinesen, aus welchem die Folien zum Ausfüttern der Theekisten verfertigt werden (126 Th. Blei, 17,5 Th. Zinn, 1,25 Th. Kupfer und eine Spur Zink); andere Legirungen zu Lettern und zu der Chemitypie siehe unter Antimon.

Die Bleiproduktion ist (1882) annähernd folgende:

Spanien	120 000 Tonnen
Frankreich	15 000
Belgien	8 000
Italien	10 000
Oesterreich-Ungarn	8 000
Russland	1 500
Grossbritannien	48 000
Nordamerika	133 000

Die Blei- und Silberproduktion Deutschlands betrug (siehe Tabelle Seite 76).

Im Jahre 1882 war in Spanien die Bleiproduktion bedeutend gewachsen, hat aber i. J. 1883 in dem südöstlichen Theile Spaniens wieder abgenommen. In Nordamerika betrug die Produktion i. J. 1883 an 145 289 Tonnen gegen 132 890 Tonnen im Vorjahre und gegen 17 830 Tonnen i. J. 1870.

	Blei 1883		Blei 1882		Silber	
	Blei Tonnen	Glätte Tonnen	Blei Tonnen	Glätte Tonnen	1883 Kilogr.	1882 Kilogr.
Stolberger Gesellschaft	13 753	27	14 919	49	23 989	26 130
Rheinisch-Nassauische Gesellschaft .	6 457	—	6 239	—	5 953	7 608
Mechernicher Bergwerksverein . .	25 582	—	25 055	—	4 369	5 108
Commerner Bergwerksverein . . .	1 640	—	2 727	—	525	988
A. Poensgen u. Söhne	3 540	—	3 100	—	1 757	1 175
Rothenbacher Hütte im Siegerland .	44	342	40	208	886	901
Walther Cronekhütte bei Rosdzin . .	5 154	841	5 858	488	3 397	3 679
Friedrichshütte bei Tarnowitz . . .	9 561	1102	8 683	1077	5 755	5 245
Mansfelder Gewerkschaft	—	—	—	—	68 463	62 708
Oberharz	9 749	—	10 447	—	37 259	32 592
Unterharz ($^3/_7$ Braunschweig) . . .	599	1829	579	1596	5 252	3 375
Emser Hütte	5 225	445	5 803	—	7 418	7 403
Braubacher Hütte	3 187	—	3 176	—	9 915	6 085
Freiberg (Sachsen)	5 274	458	5 064	752	58 946	50 985
zusammen	89 767	5044	91 690	4170	233 884	213 982

Bei Annahme von 1000 Tonnen als Einheit haben nach Trasenter die verschiedenen Länder (Grossbritannien, Ver. Staaten, Deutschland, Frankreich, Belgien, Oesterreich-Ungarn) folgende Produktionen geliefert:

	1872	1876	1879	1882
Roheisen . . .	14 555	13 320	14 200	21 100
Zink	145	193	217	273
Blei	287	340	390	446
Kupfer	112	127	145	170
Zinn	29	34	37	39

Zinn.

Zinn, Vorkommen und Gewinnen desselben.

Das Zinn gehört zu den seltenen Metallen 1). Es findet sich in der Natur nie gediegen, sondern oxydirt als Zinnstein, Stannit, Cassiterit, SnO_2, und als Schwefelzinn mit anderen Schwefelmetallen verbunden in Zinnkies ($2\ Cu_2S + SnS_2 + 2\ FeS, ZnS$), SnS_2 vor. Der Zinnstein, so wie er sich als Bergzinnerz im Gebirgsgestein im Granit, Syenit, Flimmerschiefer, Porphyr u. a. m., oder auf secundärer Lagerstätte, den sogenannten Seifenwerken oder Zinnseifen (Ablagerungen von verschiedenartigen Geröllen) als Seifen- oder Stromzinn (Holzzinn, Cornish-Zinn, Waschzinn, Zinnsand, Barilla) findet, enthält ausser dem Zinnoxyd Schwefel, Arsen, Zink, Eisen, Kupfer und andere Metalle. Doch kommt der Zinnstein im Schuttland, im Sande der Flüsse zuweilen als fast chemisch reine Zinnsäure vor. Ueberhaupt gibt der Zinnstein der Seifenwerke (weil hier die Natur die mechanische

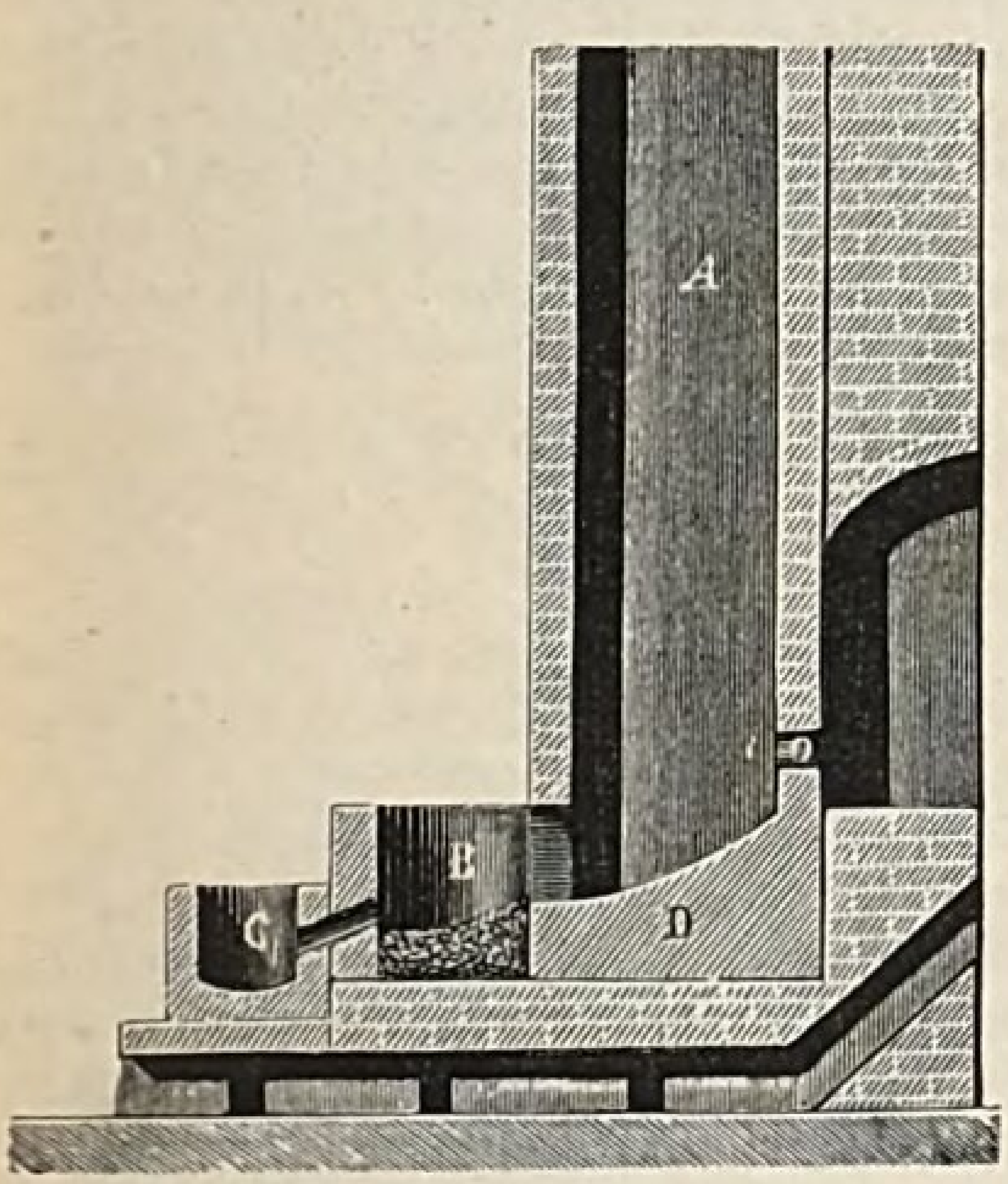
1) Vgl. E. Reyer: Zinn (Berlin 1881). Das Wort Zinn wird von dem altsächsischen tan abgeleitet, offenbar eine Korruption aus stan, der Ableitung des lateinischen stannum. Die Chinesen verwandten es schon 2000 Jahre v. Chr. und die Phönicier holten es 1000 Jahre v. Chr. von den Zinninseln (Plin. 34. 47). Die Zinngruben in Sachsen wurden 1240 aufgefunden. Im J. 1670 schickte England Techniker mit dem Auftrage nach Deutschland, sich Kenntniss in der Verzinnung zu verschaffen. Bei der Rückkehr nahm man deutsche Arbeiter mit, und die Engländer bauten demnächt ihre erste Verzinnungsanstalt in Dean Forest. Die Schmelzarbeiten wurden damals sämmtlich mittels Holz oder Holzkohle vorgenommen, und erst im J. 1680 brachte Pryce oder Beecher die Steinkohlenfeuerung auf.

Scheidung bereits ausgeführt hat) ein weit reineres Zinn als das Bergzinnerz. Letzteres wird zuerst durch Pochen und Schlämmen von der anhängenden Bergart und durch Rösten vom Schwefel, Arsen und Antimon befreit [1]).

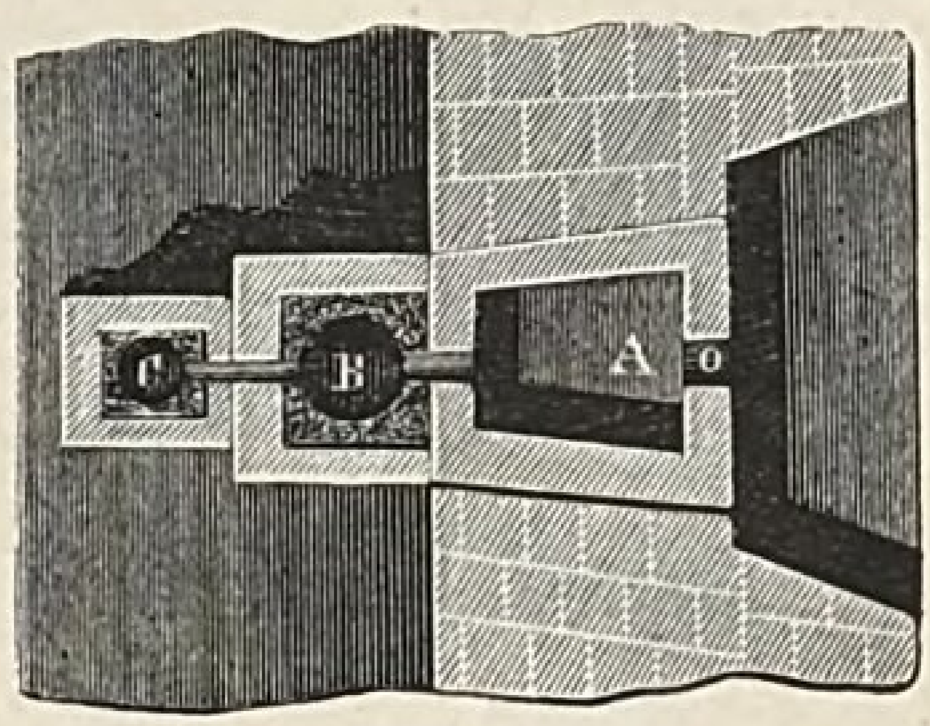
Nach dem zu Altenberg (im sächsischen Erzgebirge) gebräuchlichen Verfahren wird das geröstete Zinnerz im Schachtofen (Fig. 38 I und II), von etwa 3 Meter Höhe, dessen Wände aus Granit construirt und der auf einem Mauerwerke von Gneiss ruht, verschmolzen. Der Bodenstein *D* besteht aus einem Stück und ist muldenförmig ausgehauen, der Vorherd *B* steht durch eine Stichöffnung mit einem eisernen Kessel in Verbindung; bei *o* mündet die Düse des Gebläses in den Schacht. Das Erz wird mit Kohlen (und mit Zinnschlacken) in *A* geschichtet; das reducirte Zinn sammelt sich auf dem Vorherd *B*, von welchem es in den Kessel *C* fliesst. Es enthält aber Eisen und Arsen. Von diesen Beimengungen wird es befreit, indem man es auf einem mit glühenden Kohlen bedeckten Herde aussaigert; das reine Zinn schmilzt zuerst, fliesst durch die Kohlen und sammelt sich auf dem Stichherde an, während eine strengflüssige Legirung

Fig. 38.

I.



II.



von Zinn mit Eisen u. s. w. in Körnern zurückbleibt. Man nennt dieselbe Dörner und die Operation des Aussaigerns das Pauschen. Die Zinnschlacken, oft 15 bis 18 Proc. Zinn enthaltend, werden von Zeit zu Zeit verschmolzen (das Schlackentreiben), wobei sich Zinn und eine Art Ofensau, Härtlinge genannt, bilden, welche eben so wie die Dörner aus einer Legirung von Eisen und Zinn (32 bis 80 Proc.) bestehen. Das im Schachtofen erhaltene Zinn ist sehr rein und enthält kaum $^1/_{10}$ Proc. fremder Metalle; es ist das Körnerzinn. Die zurückbleibende schwerer schmelzbare Legirung wird nochmals umgeschmolzen und als Blockzinn in den Handel gebracht. Das in Böhmen und Sachsen ausgebrachte Metall führt, je nachdem es in Stangen geformt, oder in dünne Blätter gegossen worden ist, den Namen Stangenzinn oder Rollzinn. Das gleichartige Vorkommen des Zinns mit dem Wolfram erschwert zuweilen die Darstellung des reinen Zinnes ausserordentlich.

Australien producirt jährlich 10 bis 15 000 Tonnen, England etwa 10 000, Stroits (Malakka) 10 000, Banka und Bilitong 9000, Tasmanien 3 bis 5000, Altenberg 150 Tonnen.

Eigenschaften des Zinnes. Das Zinn besitzt eine silberweisse Farbe mit einem geringen Stich ins Bläuliche, verbunden mit dem vollkommensten Metallglanze, welcher dem Glanze des Silbers sehr nahe kommt. Nächst dem Blei ist das Zinn das weichste der Metalle, doch besitzt es schon so viel Härte, dass eine frei schwebende Zinnstange beim Anschlagen einen Klang hören lässt. Reines Zinn nimmt die Eindrücke mit dem Nagel des Fingers kaum mehr an. Beim Biegen knirscht es um so stärker, je reiner es ist. Das Zinn ist ausserordentlich geschmeidig und lässt sich zu dünnen Blättern ausstrecken. Die Dehnbarkeit ist geringer. Beim Reiben ertheilt das Zinn den Fingern einen eigenthümlichen und lange anhaftenden Geruch. Das spec. Gewicht des reinen Zinnes ist 7,28, das durch Hämmern und Walzen bis auf 7,29 erhöht werden kann. Bis fast auf den Schmelzpunkt erhitzt, wird das Zinn spröde und lässt sich durch kräftige Hammerschläge zertheilen. Sein Schmelzpunkt ist bei 228°. Dient das Zinn zu Gusswaaren, so hängen Glanz und Festigkeit gänzlich von der Temperatur des geschmolzenen

1) J. 1880. 196; 1883. 228.

Zinnes im Augenblicke des Ausgiessens ab; war es so stark erhitzt, dass die Oberfläche des Metalles Regenbogenfarben zeigte, so erscheint es nach dem Erstarren auf der Oberfläche gestreift und rothbrüchig; war es dagegen zu wenig erhitzt, was sich durch das matte Ansehen der Oberfläche zu erkennen gibt, so ist es auch nach dem Erstarren matt und kaltbrüchig. Das Zinn hat nach dem Erstarren den grössten Glanz und die meiste Festigkeit, wenn die entblösste Oberfläche des flüssigen Metalles rein und spiegelhell erscheint. Bei starker Weissglühhitze beginnt das Zinn zu sieden und sich langsam zu verflüchtigen. Das geschmolzene Zinn bedeckt sich an der Luft mit einer grauen, aus Zinnoxydul und metallischem Zinn bestehenden Haut, Zinnkrätze genannt. Durch fortgesetztes Schmelzen bei Luftzutritt verwandelt sich das Zinn vollständig in gelblichweisses Zinnoxyd (Zinnasche). An der Luft büsst das Zinn nach und nach seinen Glanz ein. C. Himly fand (1878) bei der Untersuchung von 10 Sorten Zinn meist Spuren von Arsen, seltener Blei und Kupfer nebst 0,018 bis 0,1 Proc. Eisen.

Anwendung des Zinnes. Man wendet das Zinn an zu Legirungen (Kanonenmetall, Bronze, Phosphorbronze, Glockenmetall, Axenlager) und früher häufiger als jetzt zu Geschirren zum Haus- und Tischgebrauch, zu Destillirhelmen, Kühlapparaten und Röhren, zu Kesseln für Färber und Laboratorien u. dgl. In Verbindung mit Blei wird das Zinn zu den Zinngeschirren verarbeitet, weil diese Legirungen härter sind als jeder der Bestandtheile für sich und daher der Abnutzung besser widerstehen [1]). Eine Legirung von Zinn mit Blei heisst 2pfündig, wenn sie auf 1 Pfd. Zinn 1 Pfd. Blei enthält; sie heisst 3pfündig, wenn sie auf 2 Pfd. Zinn 1 Pfd. Blei enthält u. s. f. Theils durch Walzen, theils durch Schlagen unter dem Stanniolhammer stellt man aus dem Zinn die Zinnfolie (Stanniol) dar, von welcher die stärkere Sorte (Spiegelfolie) zum Belegen der Spiegelplatten, die dünnere zum Ausfüttern von Büchsen, Kästen, zum Einwickeln von Chokolade, Seife, Käse u. s. w. benutzt wird. C. Stölzel fand in Folie (*a*, *b*, *c*) und Stanniol (*d*):

	a.	*b.*	*c.*	*d.*
Zinn . . .	97,60	97,81	98,47	96,21
Kupfer . .	2,16	1,23	0,38	0,95
Blei . . .	0,04	0,76	0,84	2,41
Eisen . . .	0,11	0,10	0,12	0,09
Wismuth . .	Spur	—	—	—
Nickel . . .	—	—	—	0,29
	99,91	99,90	99,81	99,95

Das Schlagsilber oder unechte Blattsilber (Silberschaum) ist Zinn mit etwas Zink versetzt und in dünne Blättchen ausgeschlagen. Zinn mit kleinen Mengen Kupfer, Antimon und Wismuth legirt, bildet das häufig zu Löffeln u. s. w. verarbeitete Compositionsmetall. Eine ähnliche Legirung ist das Britanniametall, das zu Löffeln, Leuchtern, Zuckerdosen, Kaffee- und Theekannen häufige Anwendung findet, indem es mehr als Zinn dem Ansehen des Silbers sich nähert, bei grösserer Härte auch grösseren Glanz annimmt und leichtere Formen erlaubt. Es lässt sich auch zu Blech verarbeiten. Es besteht aus 90 Th. Zinn und 10 Th. Antimon. Gewöhnlich enthält das Britanniametall kleine Mengen (0,09 bis 0,8 Proc.) Kupfer, häufig auch 1 bis 3 Proc. Zink und in einem Falle fanden sich in englischer Legirung nicht unbeträchliche Mengen (0,83 Proc.) Arsen. Die Britanniawaaren werden häufig galvanisch versilbert (so z. B. in Lüdenscheid).

Da das im Handel vorkommende Zinn gewöhnlich mit anderen Metallen verunreinigt ist, welche sämmtlich ein höheres spec. Gewicht als das Zinn haben, so hat man in der Bestimmung des spec. Gewichts des Zinnes ein Mittel, seine Reinheit zu prüfen. Je geringer das spec. Gewicht ist, desto reiner ist das Zinn. Eine Legirung von Zinn und Blei zeigt in den gebräuchlichsten Legirungsverhältnissen folgende spec. Gewichte:

Verhältnisse.	Spec. Gew.	Verhältnisse.	Spec. Gew.
1 Th. Sn + 1 Th. Pb	8,864	1 Th. Sn + 4 Th. Pb	10,183
1 „ + 2 „	9,553	2 „ + 1 „	8,226
1 „ + 3 „	9,9387	3 „ + 1 „	7,994

Durch Glühen des Zinnes an der Luft erhält man die Zinnasche, die zum Poliren von Glas und Metall und zum Weissfärben des Emails dient.

Verzinnen. Oft überzieht man Gegenstände aus anderen Metallen mit Zinn (Verzinnung). Bedingungen des Verzinnens sind, dass die Oberfläche des zu verzinnenden Metalles rein, d. h. oxydfrei sei, und dass beim Auftragen des geschmolzenen Zinnes die Oxydation desselben verhindert werde. Die zu verzinnenden Gegenstände werden deshalb vorher durch Scheuern,

1) Verhalten des bleihaltigen Zinnes gegen Säuren J. 1879. 196; 1883. 223.

Abwaschen oder durch saure Beizen gereinigt. Die Oxydation des aufgetragenen Zinnes wird durch Colophonium und Salmiak vermindert, welche beide das entstandene Oxyd augenblicklich wieder reduciren. Die Verzinnung des Kupfers und Schmiedeeisens geht leicht vor sich, indem man das zu verzinnende Gefäss fast bis zum Schmelzpunkt des Zinnes erhitzt, geschmolzenes Zinn darauf schüttet und das Metall vermittels eines Büschels Werg, der mit etwas Salmiak bestreut worden ist, auf die Oberfläche des Kupfers durch Reiben vertheilt. Gegenstände von Messing, wie Stecknadeln, werden behufs des Verzinnens in einem verzinnten Kessel mit Zinnkörnern (Weisssud oder Zinnsud), und mit einer Lösung von saurem weinsaurem Kali einige Stunden lang gekocht. Die verzinnten Gegenstände werden mit Kleie oder mit Sägespänen abgerieben. Um Eisenblech zu verzinnen, werden die Bleche erst mit sauer gewordenem Kleienwasser und mit Schwefelsäure gebeizt, darauf in schmelzenden Talg und dann in geschmolzenes Zinn eingetaucht. Durch den Talg wird die Oxydation des Zinnes verhindert. Nachdem die Bleche hinreichend mit Zinn überzogen sind, werden sie aus dem Zinnbade entfernt, durch eine Hanfbürste von überflüssigem Zinn befreit und mit Kleie gereinigt.

Verzinnen von Kupfer. von Messing. von Eisenblech.

Verwerthung der Blechabfälle.

Die Abfälle des Weissbleches[1]), welche 4 bis 8 Proc. Zinn enthalten, werden gesammelt, entzinnt und als Schmiedeeisenabfälle verwerthet oder auf Eisenvitriol verarbeitet. Die Entzinnung geschieht dadurch, dass man die Abfälle mit einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure behandelt und fast aus der neutralen Lösung das Zinn mittelst Zink ausfällt. Der abgeschiedene Zinnschwamm wird entweder umgeschmolzen oder auf Zinnpräparate verarbeitet.

Moiré metallique.

Wenn man verzinntes Blech mit Säuren ätzt, so geschieht es häufig, dass sich auf der Oberfläche des Zinnes perlmutterartig glänzende Zeichnungen zeigen, die davon herrühren, dass das Zinn bei schnellem Erkalten krystallisirt. Durch Behandeln des Bleches mit Säuren, am besten mit einem Gemenge von 2 Th. Salzsäure, 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Wasser werden die krystallinischen Stellen blosgelegt, die, durch die ungleiche Reflexion des Lichtes, mattere und lichtere Stellen zeigen. Auch durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung von geschmolzener Stearinsäure (Palmitinsäure) lassen sich die Krystallflächen erzeugen. Man nennt solches Blech gemort oder geflammt *(moiré metallique)*. Man findet Bleche mit grossen regelmässigen Sechsecken, andere mit Vierecken, mit kleinen Krystallen, granitartig, gneisartig wie Moos oder Farrenkraut aussehend, mächtig grosse Bäume, wie Seetang, merkwürdige Regelmässigkeit neben launenhafter Regellosigkeit. Durch geeignete Lackirung werden prachtvolle Wirkungen erzielt, der Lüster des bunten Perlmutter neben den satten Farben des Schildpatts, granitartige Platten, wie solche mit zierlichen Dendriten bedeckt, deren Schimmer durch geeignete Farben gehoben ist.

Wismuth.

Wismuth. Vorkommen und Gewinnung desselben.

Das Wismuth ist eines der seltener vorkommenden Metalle; es findet sich hauptsächlich bei Schneeberg im sächsischen Erzgebirge, in Peru, Chile und in Australien meist gediegen auf Kobalt- und Silbergängen im Granit, Gneiss, Glimmerschiefer, und im Uebergangs- und Kupferschiefergebirge. Ausserdem kommt es oxydirt vor als Wismuthocker, BiO_3, mit Schwefel verbunden als Wismuthglanz BiS_3 und als Wismuthkupfererz (mit 49,24 Proc. Wismuth). Das meiste Wismuth liefern die sächsischen Blaufarbenwerke Oberschlema und Pfannenstiel, in deren Besitz sich die grossen Wismuthfundstätten zu Schneeberg befinden. In früherer Zeit schied man das Wismuth durch Aussaigerung aus seinen Erzen ab, indem man diese in geneigt liegenden gusseisernen Röhren erhitzte, wobei das Wismuth sich verflüssigte und abfloss. Auf diese Weise gewann man natürlich nur den Theil Wismuth, welcher in gediegenem Zustande im Erze enthalten war und auch diesen bei weitem nicht vollständig. Der Rest fiel als Nebenprodukt bei der Verschmelzung der kobaltreichen Saigerrückstände auf Smalteglas, wobei das Wismuth

1) In manchen Industriedistrikten sammeln sich die Weissblechabfälle in namhafter Menge an, so liefert die Stadt Nantes mit ihrer Fischconservenfabrikation jährlich 368, Birmingham 1000, Paris 3000 Tonnen solcher Abfälle. Letztere Menge enthält mindestens 150 Tonnen Zinn. Vgl. J. 1883. 230; 1884. 250.

sich unter der entstehenden Kobaltspeise ansammelte und wiederum durch Saigerung von dieser getrennt wurde. Das unvollkommene Verfahren der Erzsaigerung hat man jedoch längst verlassen.

Auf den sächsischen Blaufarbenwerken kommen nach Cl. Winkler zur Zeit sämmtliche Wismuth- und Wismuth-Kobalterze direkt zur Verhüttung, nachdem man sie einem Röstprocess unterworfen hat, und werden in den Häfen der Smalteglasöfen einfach unter Kohle-, Eisen- und Schlackenzuschlag eingeschmolzen. Das reducirte Metall scheidet sich dabei unter der Schlacke in zwei scharfgetrennten Schichten ab; die obere besteht aus Kobaltspeise (Arsenkobalt mit Arsennickel und Arseneisen), die untere aus Wismuth. Da der Schmelzpunkt des Wismuths ein sehr niedriger ist, so sticht man dasselbe in flüssigem Zustande ab, sobald die darüber liegende Speiseschicht erstarrt ist. Die Trennung beider ist eine ganz vollkommene.

Das auf diese Weise erhaltene Rohwismuth ist ziemlich rein und enthält nur geringe Mengen Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Silber, Schwefel und Arsen. Der Bleigehalt ist in der Regel ein sehr niedriger und zuweilen ist es gänzlich bleifrei. Trotzdem unterwirft man es noch einem Läuterungsprocess, der darin besteht, dass man auf einer schwach geneigten Eisenplatte ein Holzfeuer entzündet und die Rohwismuthbrode langsam darin niederschmelzen lässt. Es fliesst dann ein beinahe chemisch reines Wismuth ab, während die fremden Beimengungen als Gekrätz auf der Eisenplatte zurückbleiben, das Arsen aber zur Verflüchtigung gelangt. Das in einer erwärmten eisernen Schüssel aufgefangene Raffinatwismuth wird hierauf in halbkugelförmige eiserne Formen ausgekellt, die im Boden das Wappen der sächsischen Werke tragen, welches sich im Wismuthbrode abformt. Diese Wismuthbrode haben ein Gewicht von 10 bis 12 Kilogr. und bilden die fertige Handelswaare.

Auch aus der Glätte und der Testasche vom Silberfeinbrennen stellt man in Freiberg auf nassem Wege Wismuth dar, indem man namentlich die Testasche mit verdünnter Salzsäure auszieht; aus der Flüssigkeit fällt man durch Wasser basisches Chlorwismuth, welches nach dem Trocknen durch Schmelzen mit Soda, Kohle und Glas in eisernen Tiegeln reducirt wird [1]).

Eigenschaften des Wismuths. Das Wismuth ist ein röthlich weisses Metall, von starkem Glanz, grossblättriger Textur, Härte und solcher Sprödigkeit, dass es gepulvert werden kann. Bei vorsichtigem Hämmern ist es jedoch etwas dehnbar. Es schmilzt bei 249° (nach Crighton), nach Erman bei 265° und erstarrt bei 242° mit bedeutender Volumenvergrösserung. Sein specifisches Gewicht = 9,799 [2]).

Die Zusammensetzung von sächsischem (I), von peruanischem (II) und von australischem (III) Wismuth ist folgende:

	(I)	(II)	(III)
Wismuth	99,77	93,372	94,103
Antimon	—	4,570	2,621
Arsen	—	—	0,290
Kupfer	0,08	2,058	1,944
Silber	0,05	—	—
Schwefel	0,01	—	0,430
	99,91	100,000	99,388

Anwendung des Wismuth. Man benutzt das Wismuth zu Legirungen, als Oxyd mit Borsäure und Kieselsäure geschmolzen zu optischen Gläsern, neuerdings in sehr bedeutender Menge zu Porzellanlüsterfarben, und als basisch salpetersaures Wismuthoxyd zu weisser Schminke *(Blanc de fard)* und zu medicinischen Zwecken. Unter den Legirungen des Wismuths sind die

1) Die sächsischen Blaufarbenwerke liefern jährlich 18 000 Kilogr., Freiberg 2500, Johanngeorgenstadt 1500, Altenberg 500 und England aus überseeischen Erzen 2500 Kilogr. Wismuth.

2) Vgl. J. 1881. 122; 1883. 216.

mit Blei, Zinn und Kadmium (s. d.) die wichtigeren. Newton's leichtflüssige Legirung besteht aus 8 Th. Wismuth, 3 Th. Zinn und 5 Th. Blei und schmilzt bei 94,5°. Rose's Metall besteht aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn und schmilzt bei 93,75°. Ein geringer Zusatz von Kadmium macht diese Legirungen noch leichtflüssiger. Eine Legirung von 3 Th. Blei, 2 Th. Zinn und 5 Th. Wismuth, deren Schmelzpunkt bei 91,66° liegt, eignet sich zum Abklatschen (Clichiren) von Holzschnitten, Druckformen, Stereotypen u. s. w. Eine ähnliche Legirung benutzt man zu Metallbädern, um Stahlarbeiten darin anzulassen, ferner zu Schreibstiften, welche anstatt der Graphitstifte auf besonders (mit Knochenasche) präparirten Papieren dienen.

Zink [1]).

Zink. Vorkommen desselben.

Das Zink kommt in der Natur nie gediegen, sondern an Schwefel gebunden als Zinkblende, ZnS, und zuweilen in kleinen Mengen von Indium und von Gallium, oxydirt als edler Galmei, kohlensaures Zinkoxyd oder Zinkspath, $ZnCO_3$, und als gewöhnlicher Galmei oder Kieselzinkerz $Zn_2SiO_4 . H_2O$ vor. Ausserdem findet es sich als Willemit (wasserfreies Zinksilicat), als Rothzinkerz, ein durch Mangan- und Eisenoxyd röthlich gefärbtes Zinkoxyd, als Franklinit, Fe_2ZnO_4, als Gahnit, Al_2ZnO_4, und in einigen Fahlerzen.

Destillation des Zinkes in Muffeln.

Die Destillation des Zinkes [2]) aus Galmei und geröstete Zinkblende (s. Schwefelsäure) aus Muffeln, ist in Oberschlesien, Stolberg bei Aachen, in Westfalen, Belgien u. s. w. üblich. Die Muffeln werden über Schablonen aus feuerfestem Thon und zerstossenen und gebrannten Muffelscherben gefertigt. Die vordere Seite der Muffel hat zwei Oeffnungen; die untere ist mit einer Platte *a* (Fig. 39 und 40) verschlossen, welche entfernt wird, wenn die Destillationsrückstände herausgenommen werden sollen. Oben ist ein knieförmig gebogenes Rohr eingesetzt, welches bei *c* mit einer während der Destillation verschlossenen Oeffnung versehen ist, durch welche die Beschickung eingetragen wird.

Fig. 39.

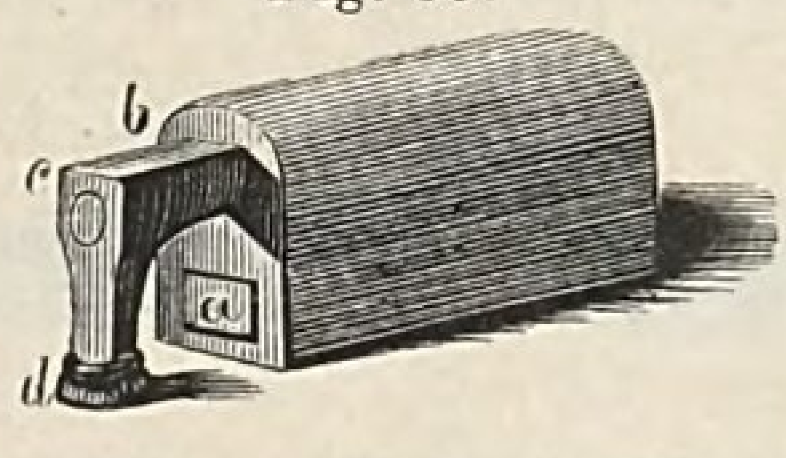
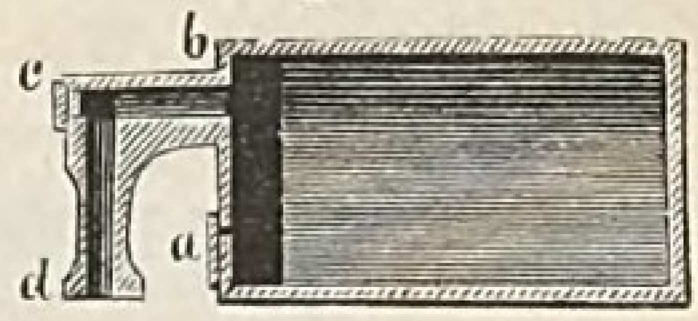


Fig. 40.



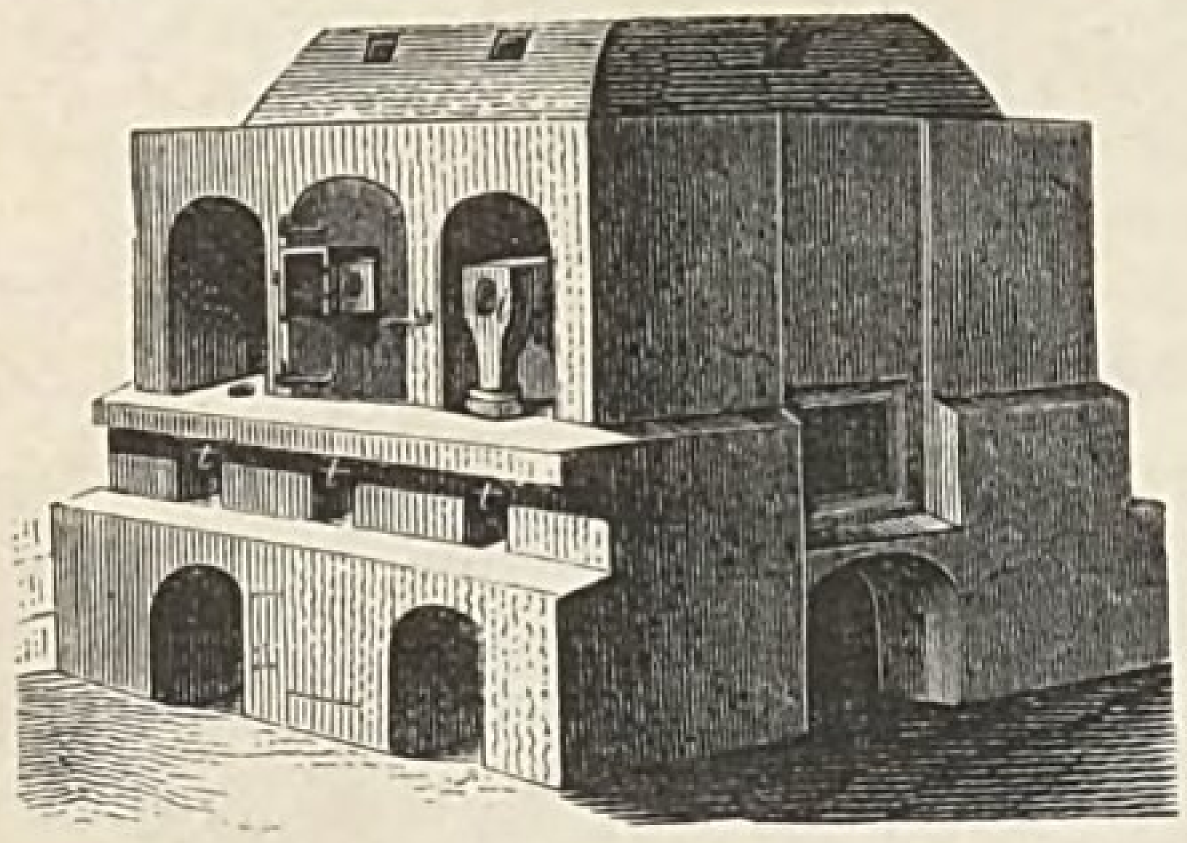
Durch die Oeffnung *d* tröpfelt das flüssige Zink in den darunter befindlichen Raum. Die Muffeln stehen in dem gewölbten Zinkofen (Fig. 41 S. 82), zu beiden Seiten einer langen Rostfeuerung auf Bänken, so dass sie die Flamme des Brennmaterials so viel

1) Geschichtliches. Zink ist im Alterthume nie κασσίτερος; dagegen lässt sich nicht bestreiten, dass Zink auch dem κασσίτερος beigemischt gewesen sein kann, da die Alten die Scheidung und Reinigung der Metalle noch nicht kannten und die Erze verschmolzen, wie sie dieselben fanden oder zugeführt erhielten. Bekannt war das metallische Zink im Alterthume, wenn auch nur als zufälliges Nebenprodukt, als Ofenbruch und zufälliges Destillat; das Metall wurde aber noch nicht mit einem bestimmten Namen belegt. Das ψευδάργυρος des Strabo ist unzweifelhaft Tropfzink. 1420 bezeichnet der Erfurter Mönch Valentinus den Ofenbruch seiner Formen wegen mit „Zinken" und 100 Jahre später nennt Paracelsus ein aus Kärnten kommendes Metall so, fügt aber bei, dass es keine „Malleabilität" besitze, auch sonst von anderen Metallen verschieden sei, daher er es als Bastard der Metalle oder Halbmetall bezeichnet. Agricola erkannte 1550 in dem Zinkstuhle der Schmelzöfen zu Goslar wohl ein Metall, welches er Zink oder „Conterfey" nannte; doch wusste er nicht, dass es im Galmei enthalten sei. Das erste Zink kam aus China und Ostindien nach Europa und wurde Spiauter benannt, ein Name, der sich bis heute in England für das Rohzinn (Spelter) erhalten hat, während die Bezeichnung „Zinc" dort nur für das Walzzink gebraucht wird. Durch fortgesetzte Versuche kam man endlich dazu, zuerst in England Mitte des vorigen Jahrhunderts das Zink metallisch darzustellen; ein Harzer, Johann Ruberg, brachte das Geheimniss der Zinkdestillation auf den Continent und richtete 1798 zu Wesollo in Oberschlesien die erste Zinkhütte ein.

2) J. 1880. 173; 1882. 169; 1883. 195; 1884. 218.

als möglich umspielt. Fig. 41 zeigt die äussere Ansicht des Ofens. Das destillirende Zink wird in den Räumen *t* aufgefangen. Das bei Beginn der Destillation sich bildende Zinkoxyd enthält fast alles Kadmiumoxyd und wird zur Darstellung des Kadmiums verwendet. Im Anfange sind die Verdichtungsräume noch so kühl, dass die Zinkdämpfe sich nicht zu flüssigem, sondern sofort zu festem, fein zertheiltem Metall verdichten, welches den Namen Zinkstaub oder Zinkrauch führt, welcher gegen 98 Proc. Zink enthält und als kräftiges Reductionsmittel vielfache Anwendung findet, so u. a. im Zeugdrucke. Die später sich bildenden Zinktropfen (Tropfzink) werden durch Schmelzen vereinigt; man giesst das geschmolzene Metall in Form von Tafeln und liefert es (als Werkzink) in den Handel.

Fig. 41.



Destillation des Zinkes in Röhren.

Nach der belgischen Methode geschieht die Reduction des Galmei und die Destillation des Zinkes in Thonröhren, welche reihenweise und etwas geneigt neben und übereinander liegen. Die Röhren (Fig. 42) sind cylindrisch, gewöhnlich 1 Meter lang, haben eine Weite von 18 Centim. im Lichten und sind an dem einen Ende geschlossen. Mit der vorderen Oeffnung berühren die Röhren die Vorwand des Ofens; sie dient zum Eintragen der Beschickung, zum Abziehen der Zinkdämpfe und zum Entfernen der Destillationsrückstände. An jeder dieser Röhren wird eine gusseiserne, 25 Centim. lange Ansetzröhre (Fig 43) befestigt und an diese endlich noch eine 20 Centim. lange Röhre von Eisenblech (Fig. 44) geschoben, welche inwendig

Fig. 42.



Fig. 43.

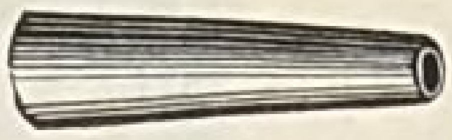
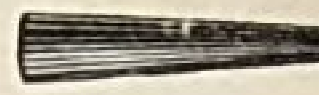


Fig. 44.



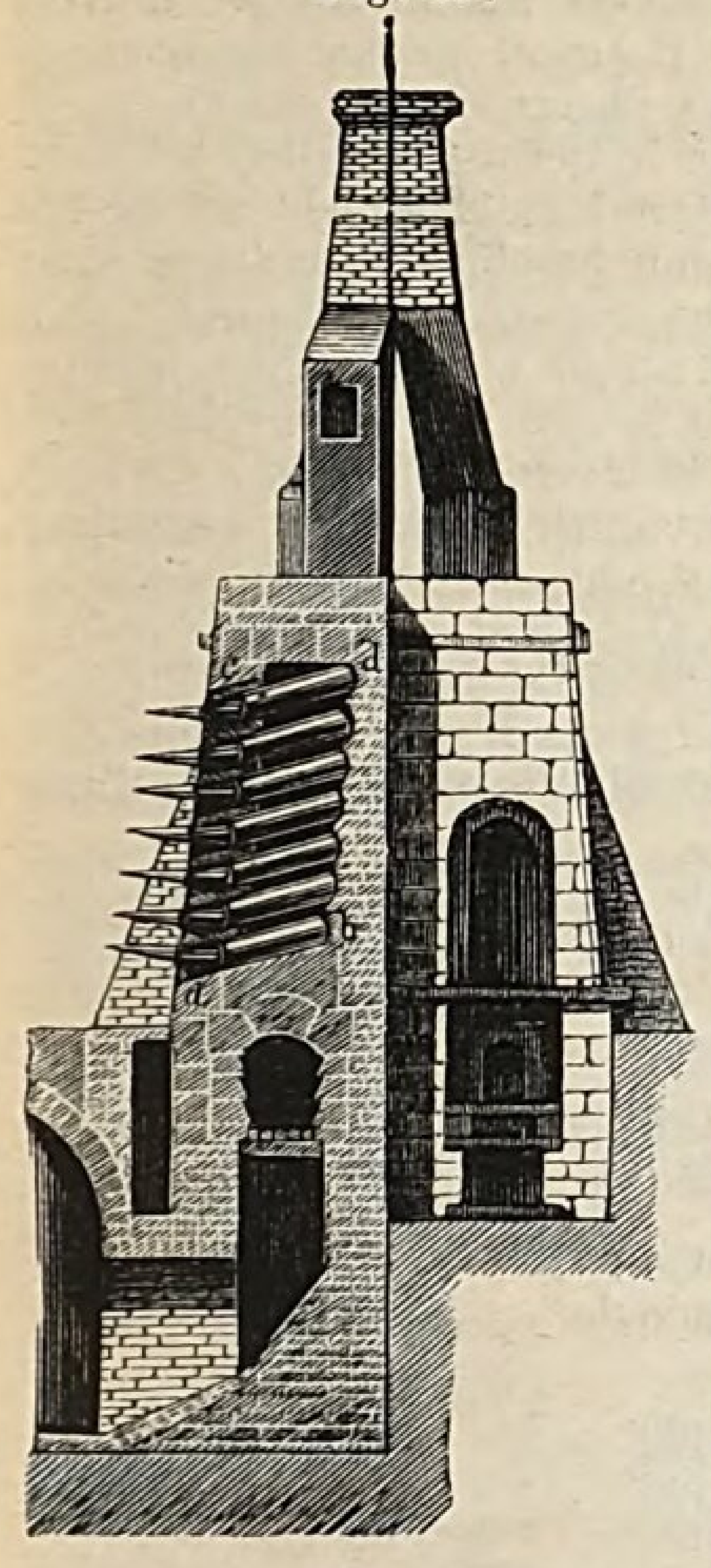
mit Lehm verstrichen ist, in der sich die Zinktropfen sammeln. Fig. 45 zeigt den senkrechten Durchschnitt eines belgischen Zinkdestillationsofens. Die Destillirröhren kommen in schwacher Neigung in acht Reihen über einander in den Ofen. Zu diesem Behufe befinden sich in der hinteren Mauer *bd* des Ofens acht vorspringende Bänke, auf welchen das geschlossene Ende der Röhren ruht. Während die belgischen Oefen früher mit 30 Röhren täglich etwa 200 Kilogr. Erz verarbeiteten, bewältigen die neueren mit 70 Röhren etwa 1200 Kilogr. Nach Liebig betreibt die Zinkhütte des Märkisch-Westfälischen Bergwerkvereines in Letmathe durchschnittlich 26 Zinköfen mit je 76 Retorten von 1,05 Meter Länge und 16 Centim. Durchmesser. Jeder Ofen verarbeitet täglich 1600 Kilogr. Erz ($^2/_3$ Blende, $^1/_3$ Galmei) von durchschnittlich 45 Proc. Zinkgehalt und erzeugt daraus 580 Kilogr. Rohzink. Der Kohlenverbrauch beläuft sich auf etwa 23 Hektol. Heizkohlen und 8 Hektol. Reductionskohlen. An Retorten werden täglich für jeden Ofen durchschnittlich 3 Stück ausgewechselt.

Destillation des Zinkes in Tiegeln.

Nach der englischen Zinkgewinnungsmethode (in Wales, Sheffield, Birmingham, Bristol) findet eine sogenannte abwärts gehende Destillation und zwar in Tiegeln statt. Die Reductionsöfen sind so eingerichtet, dass auf dem Heerde 6 bis 8 Tiegel c (Fig. 46) aufgestellt werden können. Die 1,5 Meter hohen Tiegel sind aus feuerfestem Thon gefertigt. In der Mitte des Bodens der Tiegel befindet sich eine Oeffnung, aus welcher die Zinkdämpfe sich in die Verdichtungsröhren begeben. Das Eintragen der Beschickung in die Tiegel geschieht durch eine im Deckel des Tiegels befindliche Oeffnung, die auch noch ungefähr zwei Stunden nach dem Eintragen offen bleibt, bis eine blaue Färbung der Flamme die

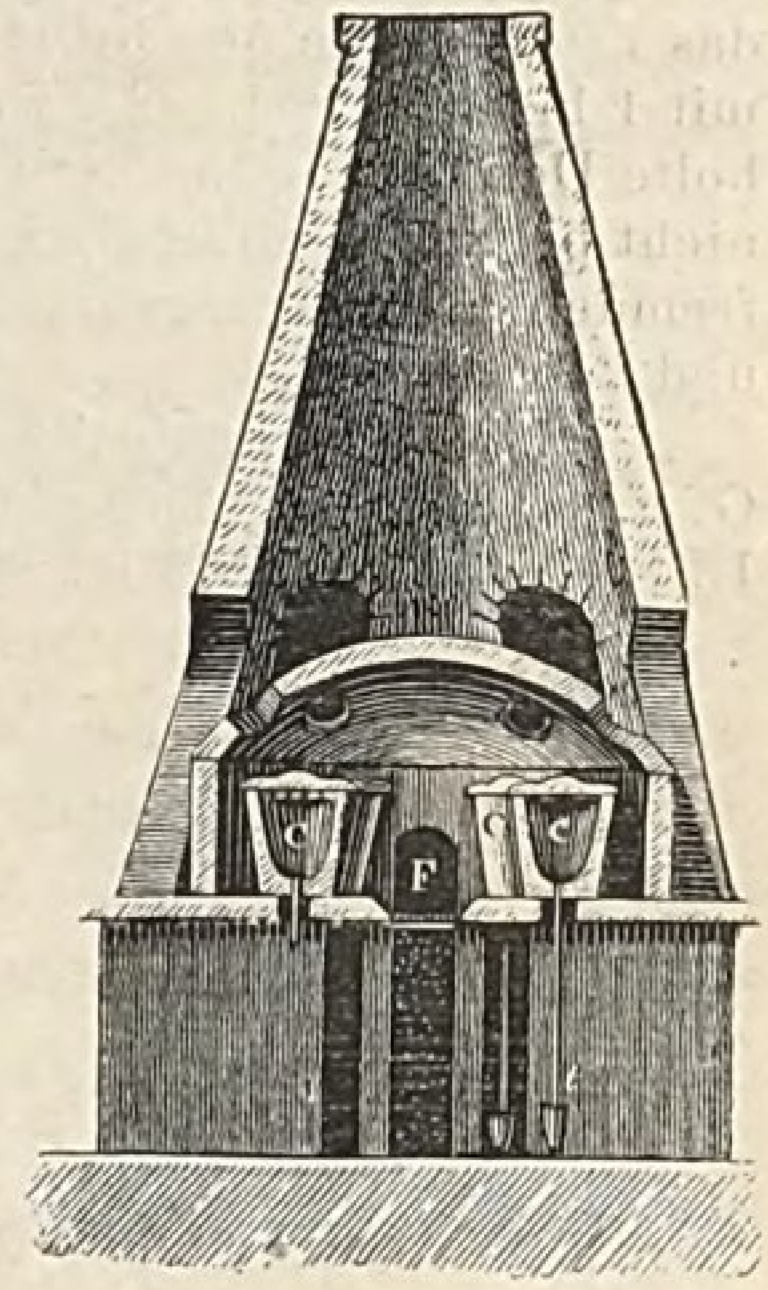
beginnende Reduction anzeigt. Darauf wird die Oeffnung im Deckel durch eine Platte aus feuerfestem Thon geschlossen, die Verdichtungsröhre an die untere Tiegelöffnung gefügt und darunter das zur Aufnahme des Zinkes bestimmte Gefäss gestellt, welches öfters mit Wasser gefüllt wird, um das Umherspritzen des niederfallenden Zinkes zu verhüten. Das destillirende Zink sammelt sich in Tropfen und als feines Pulver mit Zinkoxyd gemengt in den Gefässen und wird demnächst in eisernen Gefässen umgeschmolzen. Das auf der Oberfläche sich abscheidende Oxyd wird abgeschöpft und das Metall in Formen gegossen. Das Verfahren ist in den letzten Jahren namentlich in Swansea durch belgische Oefen verdrängt.

Fig. 45.



Zinkgewinnung mit Gasfeuerung. Seit dem Jahre 1867 findet in Oberschlesien, der Rheinprovinz und in Belgien das Siemens'sche Regenerativsystem der Gasfeuerung bei der Zinkfabrikation mit vielem Erfolg Anwendung (vgl. Feuerungen).

Fig. 46.



Die Gewinnung von Zink in Hohöfen will bis jetzt nicht gelingen, da das Zink durch die Kohlensäure wieder zu Zinkoxyd oxydirt wird.

F. Fischer[1]) hat gezeigt, dass die bei der Zinkdestillation entweichenden Gase fast nur aus Kohlenoxyd bestehen, so dass die Reduction des Zinkoxydes anscheinend lediglich durch fein vertheilte Kohle geschieht. Binon empfiehlt dem entsprechend das Erz mit Kohle und Theer innig gemengt zu verwenden.

Die Gewinnung des Zinkes durch Elektricität siehe S. 116.

Eigenschaften des Zinkes. Das Zink ist von grauweisser, ins Bläuliche gehender Farbe, von meist blätterig krystallinischem, bisweilen sehr kleinblätterigem Gefüge, mit starkem Metallglanz auf den Flächen. Farbe, Gefüge und Glanz ändern sich in verschiedener Richtung ab, je nachdem das Zink mit anderen Metallen mehr oder weniger verunreinigt ist. Nach Bolley hat das nahe der Schmelzhitze ausgegossene Zink nach dem schnellen Erkalten ein spec. Gewicht von 7,178, langsam erkaltet von 7,145, das in der Glühhitze ausgegossene schnell erkaltet 7,109, langsam erkaltet 7,120. Durch Hämmern und Walzen wird das spec. Gewicht bis auf 7,2, sogar bis auf 7,3 erhöht. Das Zink ist etwas härter als das Silber, aber weniger hart als das Kupfer; es lässt sich schwer mit der Feile bearbeiten, weil das Metall sehr bald die Zähne der Feile verstopft. Im reinen Zustande hat es fast Silberklang. Im Allgemeinen gehört es zu den spröden Metallen und besitzt nur geringe absolute Festigkeit. Zink im vollkommen reinen Zustande ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas dehnbar und kann zu dünnen Blechen ausgetrieben werden, ohne Kantenrisse zu erhalten. Diese Dehnbarkeit verschwindet aber schon durch geringe Verunreinigung mit anderen Metallen, sodass das nicht vollkommen reine Zink bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Hammer zerspringt. Das Zink schmilzt bei 412°. Bei 930° verflüchtigt es sich und lässt sich bei Abschluss der Luft destilliren, im Vacuum schon bei 184°. Bei 500° entzündet es sich an der Luft und verbrennt mit grünlicher, hellleuchtender Flamme zu nicht flüchtigem Zinkoxyd (Zinkweiss). In der Wärme dehnt sich das Zink sehr stark und zwar unter allen technisch wichtigen Metallen am stärksten aus (von 0 bis 100° im Längendurchmesser um $^1/_{340}$, das gehämmerte um $^1/_{322}$), weshalb sich das geschmolzene Zink beim Erstarren sehr stark zusammenzieht. Beim Ausgiessen des Zinkes müssen die gusseisernen Formen stark erhitzt und die Temperatur des geschmolzenen Zinkes nicht sehr erhöht werden, damit die Erstarrung allmählich und bei einer möglichst geringen Temperaturdifferenz erfolge.

1) J. 1880. 186; 1881. 111; 1883. 206.

Die Dehnbarkeit des Zinkes ist zwischen 100 und 150° am grössten und selbst das mit anderen Metallen verunreinigte Zink lässt sich bei dieser Temperatur ausdehnen. Diese Eigenschaft des Zinkes, in einer die Siedehitze des Wassers etwas übersteigenden Temperatur dehnbar zu sein und im ausgedehnten Zustande es auch bei gewöhnlicher Temperatur zu bleiben, ist für die Technik von unschätzbarem Werthe. Ueber 150° verringert sich die Geschmeidigkeit des Zinkes, bei 200° ist das Metall so spröde, dass es zu Pulver gestossen werden kann. Durch überhitzte Wasserdämpfe oxydirt sich Zink ($H_2O + Zn = ZnO + H_2$), von welcher Eigenschaft man beim Entzinken des Bleies Gebrauch macht. An feuchter Luft überzieht sich das Zink mit einer Haut von Oxyd, welche die darunter liegenden Zinktheile vor weiterer Oxydation schützt. Seiner leichten Oxydirbarkeit durch Wasser und Säuren wegen eignet es sich nicht zu Koch- und Milchgeschirren. Ein Bleigehalt von 0,5 Proc. macht das Zink geschmeidiger; man gibt deshalb dem zur Blechfabrikation dienenden Zink zuweilen einen geringen Bleizusatz. Für Zink, welches zu Messing benutzt werden soll, ist ein Bleigehalt schon von 0,25 Proc. höchst schädlich, indem dadurch die Festigkeit des Messings bedeutend abnimmt. Ein Eisengehalt von 0,3 Proc. — gewöhnlich eine Folge des Umschmelzens des Zinkes in eisernen Kesseln — ist auf die Geschmeidigkeit des Zinkes ohne Einfluss. Durch einen grösseren Eisengehalt wird aber das Zink spröde und brüchig. Zur Abscheidung des Arsens schmilzt L'Hote das Zink mit 1 bis 1,5 Proc. wasserfreiem Chlormagnesium. Das käufliche Zink lässt sich durch wiederholte Destillation, besonders wenn der zuerst übergehende Antheil beseitigt und die Destillation nicht bis zur Verflüchtigung des ganzen Zinkes fortgesetzt wird, von dem grössten Theile der fremden Metalle trennen. Mitunter finden sich im Zink des Handels kleine Mengen von Gallium und von Indium.

Zink vom Schlesischen Verein Georgshütte (I), desgleichen Marke CH (II), Zink von G. v. Giesche's Erben (III) bezieh. der Hüttenverwaltung Sagor (IV) enthielten (1885) nach L. Schneider und H. Peterson auf 100 Theile:

	I	II	III	IV
Blei	1,4483	1,7772	1,1921	0,633
Eisen	0,0280	0,0280	0,0238	0,032
Kadmium	0,0245	—	—	0,054
Kupfer	0,0002	—	0,0002	Spur
Silber	0,0017	Spur	0,0007	Spur
Arsen	Spur	—	—	—
Antimon	—	Spur	Spur	—
Wismuth	—	—	Spur	—
Schwefel	Spur	0,0020	Spur	Spur

Anwendung des Zinkes.

Das Zink findet Anwendung als Blech zum Dachdecken, zu Gefässen, zu Rinnen und Röhren, zur Druckerei, zu Platten und Cylindern für galvanische Apparate, den Zinklegirungen (Messing, Bronze, Goldschaum, Brokate, leonische Waaren, Bronzefarben), als Bestandtheil galvanischer Batterien, zum Entsilbern des Werkbleies, zur Darstellung von Wasserstoff unter Mitwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure, zum Ueberziehen der Telegraphendrähte und überhaupt zur Verzinkung von Draht, Ketten und Blech, zur Bereitung von Zinkvitriol, Zinkweiss u. s. w. Das Zink fällt Kupfer, Silber, Blei u. s. w. aus ihren Lösungen. Mit Eisen in Berührung schützt es dieses vor Oxydation (galvanisirtes Eisen). Eine Hauptanwendung des Zinkes ist die zu Gusswaaren (Zinkguss) anstatt der Bronze, des Gusseisens und selbst der Steinmetzarbeiten und Holzschnitzereien (zu architektonischen und dekorativen Zwecken).

Die europäische Rohzinkproduktion seit 1860 betrug in Tonnen:

	1860	1865	1870	1875	1880	1882
Oberschlesien	40 354	35 430	36 518	43 123	65 437	69 846
Rheinprovinz und Westfalen	8 592	16 647	18 006	25 396	27 107	35 546
Vieille Montagne	29 925	30 592	48 112	41 618	44 690	48 861
Andere belgische Hütten	9 144	13 485	14 476	18 836	26 700	35 625
Gesellschaft Asturias Spanien	1 777	1 325	3 048	3 000	4 000	5 047
Gesellschaft Asturias Frankreich	—	—	—	5 311	8 591	11 423
Andere französische Werke	—	500	500	1 500	3 000	—
England	6 104	6 523	16 000	15 903	22 000	25 581
Polen	1 500	3 000	3 625	3 000	4 463	4 454
Oesterreich	1 500	1 000	1 000	1 000	3 199	3 199
Summe	97 896	108 502	135 285	158 687	209 187	239 672

Nach Landsberg lieferte die Rheinprovinz und Westfalen im J. 1882 jedoch 45 354 Tonnen Zink, so dass obige Angabe zu niedrig gegriffen ist. Amerika lieferte im J. 1882 etwa 35 000 Tonnen Zink.

Kadmium.

Kadmium. Das Kadmium ist ein fast steter Begleiter des Zinkes in den Zinkerzen, besonders in dem schlesischen Galmei, aber auch in der Zinkblende. Es wurde 1817 fast gleichzeitig von Stromeyer in Hannover und Hermann in Schönebeck entdeckt. Das Kadmium steht hinsichtlich seiner Eigenschaften in der Mitte zwischen Zinn und Zink; es ist zinnweiss, stark glänzend, dehnbar und hämmerbar und verliert an der Luft nach und nach seinen Glanz. Es hat ein spec. Gewicht von 8,6, schmilzt bei 360°, siedet bei 860° (nach Deville und Troost; bei 746,2° nach Becquerel) und lässt sich leicht destilliren. In den Handel kommt es gewöhnlich in 60—90 Grm. schweren Stäben. Schlesischer Galmei enthält bis 5 Proc. und darüber, Galmei von Wiesloch über 2 Proc., Zinkblende von Oberharz 0,35 bis 0,79 Proc., Blende von Przibram 1,78 Proc., von Eaton in Nordamerika 3,2 Proc. Kadmium. Der Kadmiumgehalt dieser Erze concentrirt sich in dem bräunlichen Rauche, welcher sich im Anfang der Zinkdestillation zeigt. Dieser Rauch, aus reinem und kohlensaurem Zink und Kadmium bestehend, dient als Material für die Kadmiumgewinnung. Die Reduction desselben geschieht mittels Holzkohle in kleinen, cylindrischen, gusseisernen Retorten, welche mit kegelförmigem Vorstoss von Eisenblech versehen sind. Dass in dem Vorstosse befindliche Metall wird in Gestalt von Stangen von Fingerdicke in den Handel gebracht. Auch auf nassem Wege lässt sich aus kadmiumhaltigem Zink das Kadmium dadurch gewinnen, dass man ersteres mit verdünnter Salzsäure behandelt. Das Zink löst sich zunächst in der Säure, während das Kadmium, so lange Zink im Ueberschusse da ist, ausgefällt wird. Man sucht den Rückstand, welcher bei beihaltigen Produkten auch alles Blei enthält, an Kadmium möglichst anzureichern und destillirt letzteres endlich ab. Schlesien liefert jährlich etwa 2000 Kilogr. Kadmium.

Mit Blei, Zinn und Wismuth bildet es Wood's Metall. Eine Legirung von 10 Th. Kadmium, 13,5 Th. Zinn, 49,8 Th. Wismuth und 26,7 Th. Blei schmilzt schon bei 70°. Für Clichés eignet sich eine Legirung von 50 Th. Blei, 36 Th. Zinn und 22,5 Th. Kadmium. Von den Kadmiumpräparaten findet nur das Schwefelkadmium (CdS) als gelbe Malerfarbe (Jaune brillant), ferner um Toiletteseifen ein lebhaftes, schönes Gelb zu ertheilen, und in der Feuerwerkerei zur Erzeugung von blauem Feuer Anwendung. Man erhält sie am schönsten durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Kadmium mit Schwefelnatrium, Auswaschen, Pressen und Trocknen des Niederschlages.

Antimon.

Antimon. Das Antimon [1]) (Spiessglanz, Spiessglas) kommt am häufigsten mit Schwefel verbunden als Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz mit 71,5 Proc. Antimon (Sb_2S_3), der auf Lagern und Gängen im Granit, und im krystallinischen Schiefer- und Uebergangsgebirge bricht, vor. Auch findet sich das Antimon als Antimonoxyd (Sb_2O_3) und zwar in den beiden Mineralien Valentinit (rhombisch) und Senarmontit (tesseral); letzteres kommt in grosser Menge bei Constantine (in Algerien) und auf Borneo vor.

1) Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Das Metall wurde von Basilius Valentinus im 15. Jahrh. hergestellt.

Gewinnung des Antimons.

Man gewinnt fast durchgängig das Antimon, indem man das Grauspiessglanzerz (Schwefelantimon) aus denjenigen Gesteinen, in denen dasselbe eingesprengt vorkommt, ausschmilzt und das Schwefelantimon hierauf entschwefelt. Das Ausschmelzen geschieht in einigen Gegenden, wie auf dem Wolfsberg bei Harzgerode, in Tiegeln *b*, deren Böden durchlöchert sind und welche auf kleineren Tiegeln *c* stehen, die rund herum von heissem Sand oder Asche umgeben sind. Zu beiden Seiten der Tiegel sind Mauern mit Zuglöchern aufgeführt (Fig. 47). Um das Brennmaterial besser zu benutzen, wendet man an anderen Orten, so in Ungarn, eine ähnliche Vorrichtung mit zwei Töpfen oder Tiegeln an, bringt die Tiegel aber in der Weise auf den Herd eines Flammenofens, dass nur die oberen, beschickten Tiegel von der Flamme bestrichen werden. Die unteren Tiegel stehen ausserhalb des Ofens vor jedem grösseren Tiegel in kleinen Gewölben und sind mit den Tiegeln durch Thonröhren in Verbindung gesetzt, wie Fig. 48 und 49 zeigen. Am schnellsten lässt sich die Aussaigerung des Schwefelantimons be-

Fig. 47.

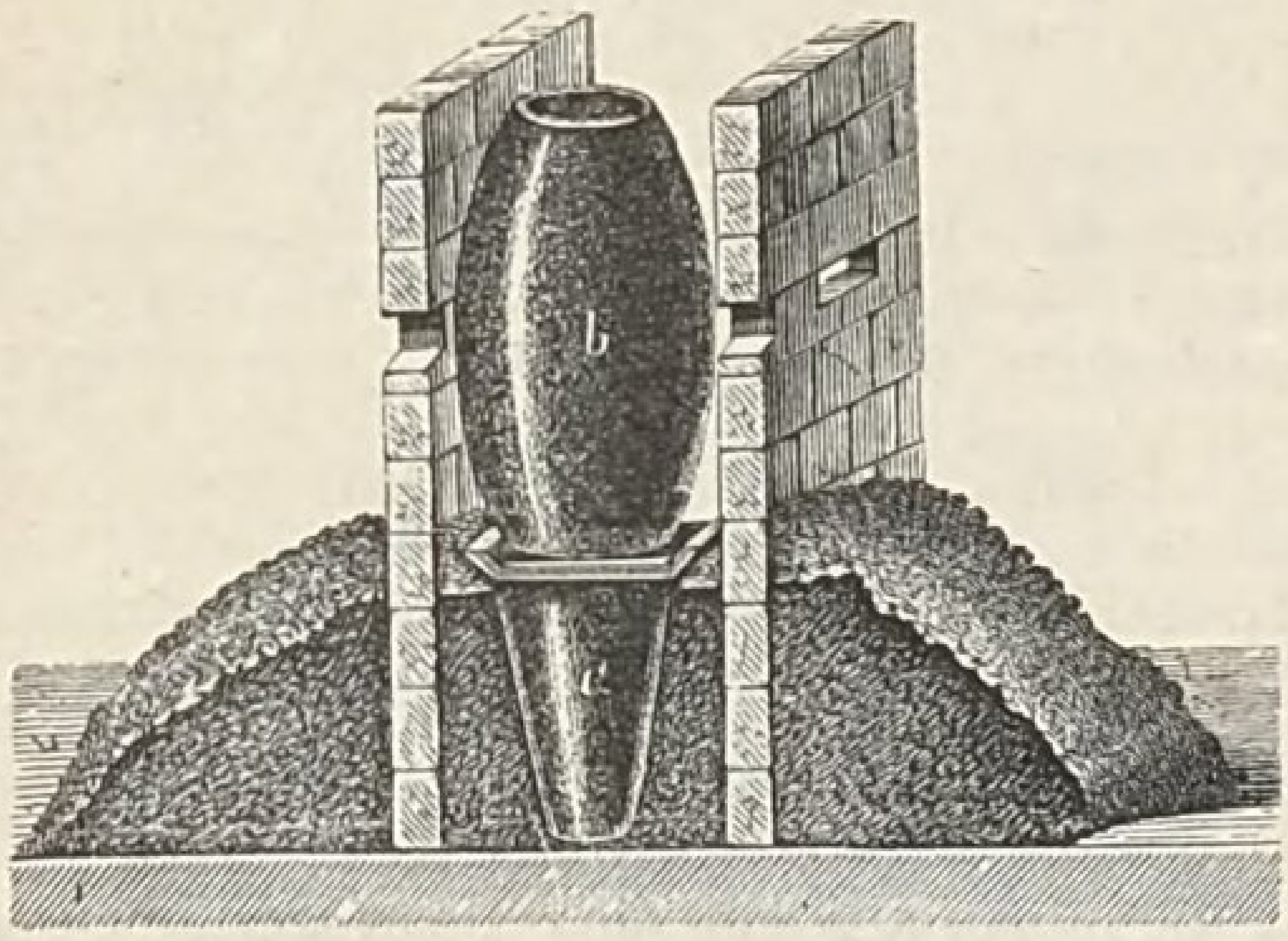


Fig. 48.



Fig. 49.

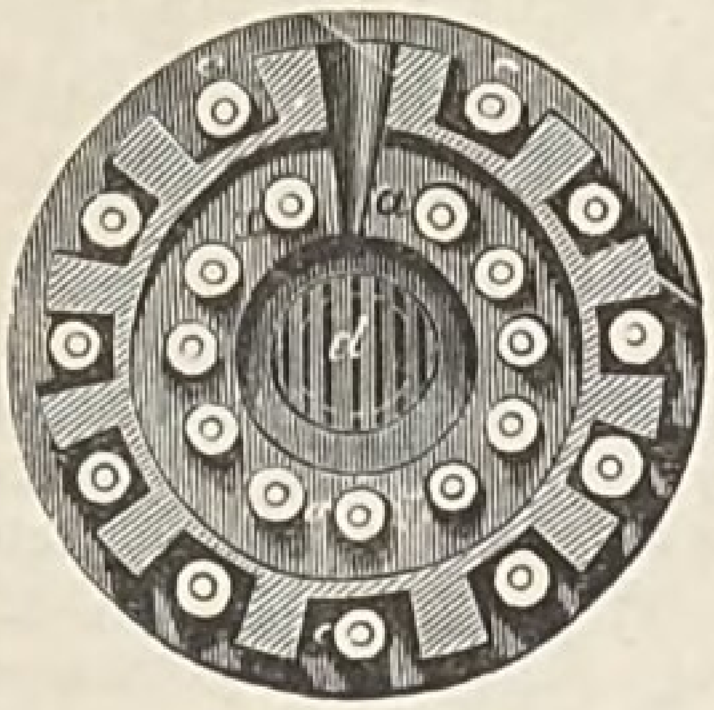
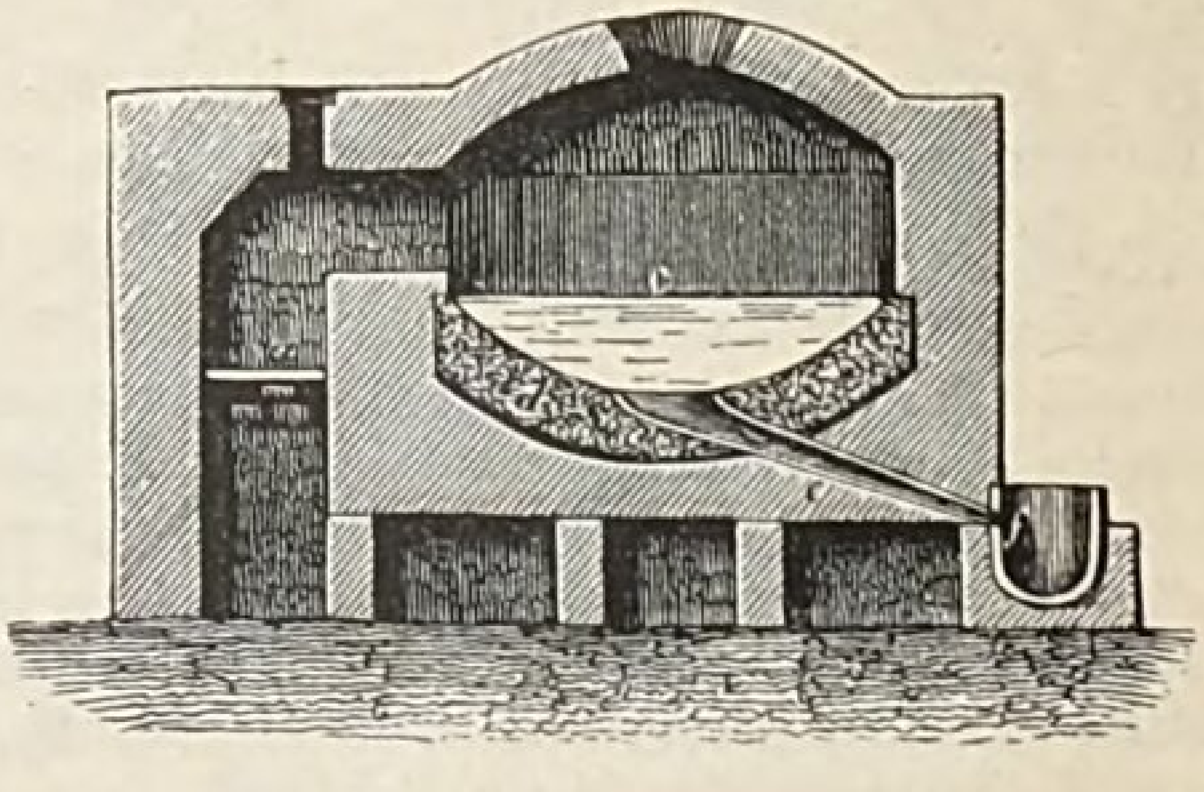


Fig. 50.



werkstelligen, wenn man das Antimonerz, wie es zu Ramée in der Vendée der Fall ist, unmittelbar auf den geneigten Herd eines Flammenofens (Fig. 50) bringt und dafür sorgt, dass das aus den Erzen aussaigernde Schwefelantimon von dem tiefsten Punkte des Herdes durch eine Rinne *e* nach einem ausserhalb des Ofens befindlichen Behälter *f* fliesst. Erst nachdem das Erz sich in einem erweichten Zustande befindet und eine Schlackendecke sich gebildet hat, wird die Abstichöffnung verschlossen und das Feuer verstärkt. Das noch im Erze zurückgebliebene Schwefelmetall sammelt sich unter der Schlacke und wird nach Beendigung der Operation abgestochen.

Zur Gewinnung des Antimons mittels der Röstarbeit wird das Schwefelantimon auf der Sohle eines Flammenofens unter beständigem Umrühren geröstet, bis es zum grössten Theil in antimonsaures Antimonoxyd übergeführt worden ist. Das geröstete Produkt, die Spiessglanzasche, wird in Tiegeln reducirt. Zur Reduction würde schon Erhitzen allein genügen, da das Röstgut immer unzersetztes Schwefelantimon enthält ($3Sb_2O_4 + 2Sb_2S_3 = 10Sb + 6SO_2$); da sich aber Antimonoxyd verflüchtigen würde, wenn man keine Decke anwendete, so vermischt man die Spiessglanzasche mit rohem Weinstein oder Kohle und Soda. Man lässt den Regulus langsam

unter der Schlackendecke erstarren, damit er jene sternförmig krystallinische Oberfläche erhalte, welche man im Handel begehrt [1]).

Zweckmässig entfernt man den Schwefel aus dem Schwefelantimon durch ein Niederschlagsmittel (Eisen, Eisenschwamm). Durch die alleinige Anwendung des Eisens ist der Erfolg der Zersetzung ungünstig, weil die Trennung des Schwefeleisens von dem Antimon wegen des fast gleichen specifischen Gewichts beider Substanzen nur schwierig ausgeführt werden kann. Aus diesem Grunde und um der Schwefelverbindung ausser einem geringeren specifischen Gewicht grössere Leichtflüssigkeit zu geben, setzt man kohlensaures oder schwefelsaures Alkali hinzu. 100 Th. Schwefelantimon, 42 Th. Schmiedeeisen, 10 Th. calcinirtes Natriumsulfat und $3^1/_5$ Th. Kohle haben sich als passendes Verhältniss bewährt. Um zugleich einen arsenfreien Regulus zu erlangen, schmilzt man das nach der angegebenen Vorschrift erhaltene Antimon und zwar 16 Th. desselben, dem man, wenn er noch nicht eisenhaltig genug ist, mit 2 Th. Schwefeleisen versetzen kann, mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. trockener Soda zusammen und erhält die Masse eine Stunde lang im Fluss. Den Regulus schmilzt man ein zweites Mal mit $1^1/_2$ Th. und ein drittes Mal mit 1 Th. Soda, bis die Schlacke hellgelb ist. Zur Abscheidung des Arsens scheint die Gegenwart von Schwefeleisen Bedingung zu sein, indem, wie man annimmt, eine dem Arsenkies ($FeS_2 + FeAs_2$) ähnlich zusammengesetzte Verbindung entsteht.

Eigenschaften des Antimons. Das im Handel vorkommende Antimon enthält Arsen, Eisen, Kupfer und Schwefel. Durch Schmelzen des Antimons mit Antimonoxyd reinigt man das Antimon; das Oxyd oxydirt dabei den Schwefel und das Eisen und wird in demselben Verhältniss reducirt. Das Antimon ist fast silberweiss mit einem Stich ins Gelbliche, besitzt starken Metallglanz und ein blätterig krystallinisches Gefüge. Es krystallisirt ebenso wie das isomorphe Arsen und Wismuth in deutlichen Rhomboëdern, hat ein spec. Gewicht von 6,712 und schmilzt bei 430°. Beim Erstarren dehnt sich das geschmolzene Metall nicht aus. Es ist ziemlich feuerbeständig und beginnt erst in starker Weissglühhitze sich zu verflüchtigen. Es ist ausserordentlich spröde und nicht dehnbar und lässt sich sehr leicht in Pulver verwandeln. An Härte übertrifft es das Kupfer. Da das Antimon an der Luft ziemlich unverändert bleibt, so hat man den Vorschlag gemacht, Kupfer zum Schutze mit einer Schicht von Antimon zu überziehen. Das unter dem Namen Eisenschwarz vorkommende und zum Bronziren von Gyps- und Papiermachéfiguren, auch von Zinkgussgegenständen angewendete Pulver, durch welches diese Figuren das Ansehen von blankem Stahl erhalten, ist fein zertheiltes Antimon, aus einer Antimonlösung durch Ausfällen mittels Zink erhalten.

In drei Proben von käuflichem Antimon fand C. Himly (1878):

Blei	0,34	0,34	0,73
Schwefel	0,23	0,12	0,11
Arsen	0,09	0,36	0,09
Kupfer	0,01	0,02	0,02
Eisen	0,35	0,34	0,16
Antimon	98,98	98,81	98,87
	100,00	100,00	100,00

Legirungen des Antimons. Das Antimon macht im Allgemeinen die Metalle glänzender, härter und spröder. Das Hartblei ist antimonhaltiges Blei, welches bis zu 12 Proc. Antimon enthält. Setzt man nach Calvert und Johnson die Härte des Blei = 1, so ist die einer Legirung von 34,86 Blei und 65,14 Antimon = 11,7 und von 86,50 Blei und 13,50 Antimon = 4,0. Die Härte des Bleies kann somit durch Antimonzusatz bis auf das fast Zwölffache gesteigert werden. Die Legirung mit 17 bis 20 Proc. Antimon bildet das zu Buchdruckerlettern angewendete Schriftgiessermetall. In einigen der bedeutendsten Schriftgiessereien setzt man der Letternlegirung eine gewisse Menge Zinn zu. Unter den Legirungen des Antimon mit Zinn ist das Britanniametall (siehe Seite 78) die werthvollste. Sie besteht aus 10 Th. Antimon und 90 Th. Zinn. Aehnliche Zinn-Antimonlegirungen sind das Pewtermetall (89,3 Zinn, 7,1 Antimon, 1,8 Kupfer und 1,8 Wismuth), das Métal argentin (85,5 Zinn und 14,5 Antimon), das hier und da zu Löffeln und Gabeln benutzt wird und das Asberrymetall (77,8 Zinn, 19,4 Antimon und 2,8 Zink), welches in England als Lagermetall für Lokomotiven und Waggons und für die Spindeln bei Drehbänken Anwendung findet. Eine Legirung von 5 Antimon, 5 Nickel, 2 Wismuth und 87,5 Zinn ist vor einiger Zeit als Ersatz des Neusilbers empfohlen worden.

1) Vgl. J. 1883. 207; 1884. 235.

Antimonproduktion. Die Produktion an Antimon beträgt etwa in

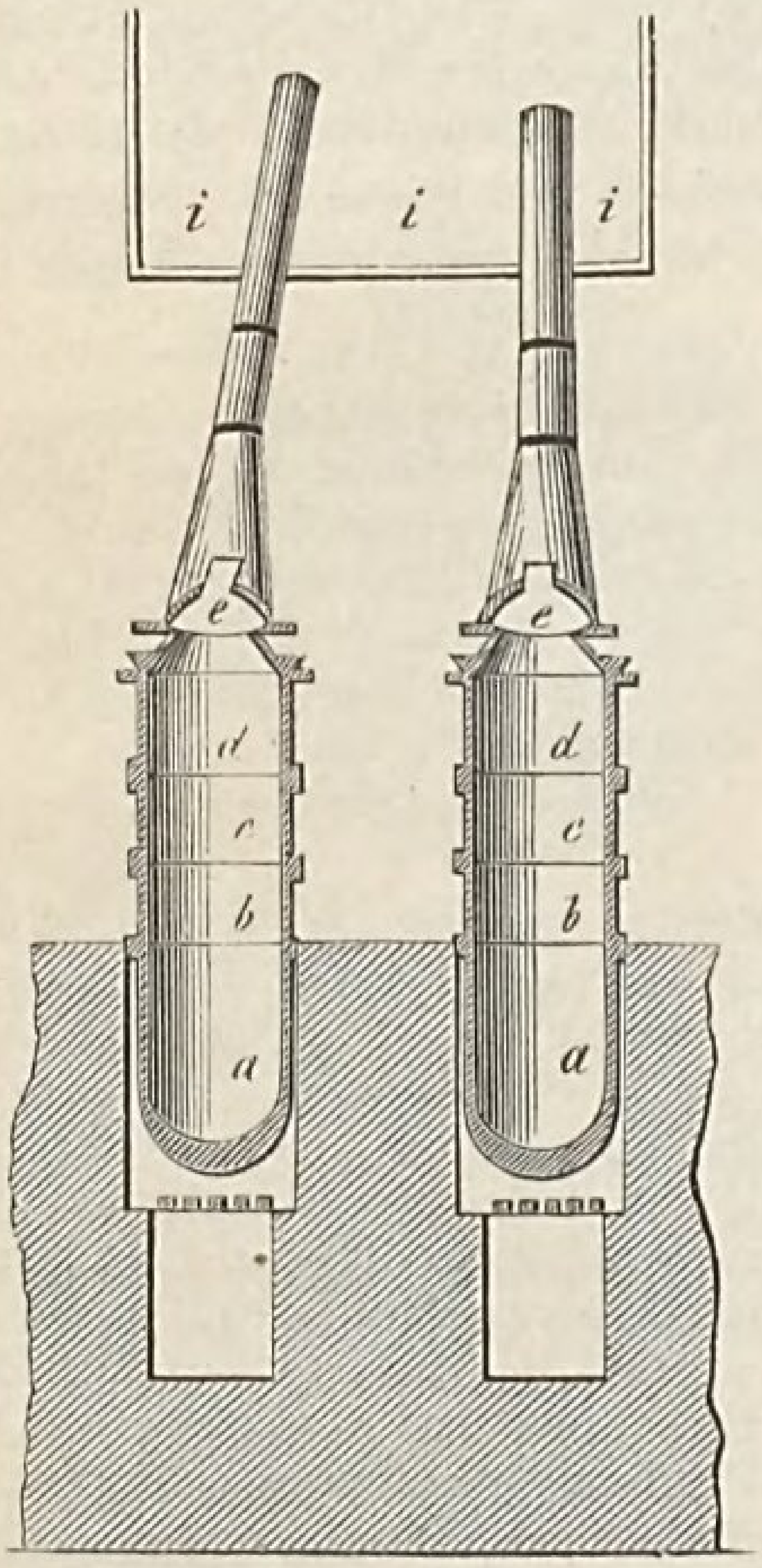
Grossbritannien	2000 Tonnen
Frankreich	580
Oesterreich-Ungarn	800
Deutschland	650
Italien	100
Spanien	8

im Werthe von $4^1/_4$ Millionen Mark.

Arsen.

Arsen. Das Arsen findet sich in der Natur entweder gediegen oder mit Schwefel, Metallen und Schwefelmetallen verbunden. Die Oxydationsstufen des Arsens kommen dagegen in der Natur nie in solcher Menge vor, dass eine technische Benutzung derselben möglich wäre. Kleine Mengen von Arsen finden sich in allen Pyriten und gelangen in die daraus dargestellte Schwefelsäure und in die Präparate, zu deren Herstellung diese Säure dient. Man stellt Arsen durch die Sublimation des in der Natur vorkommenden gediegenen Arsens (Scherbenkobalt) oder durch Erhitzen von Arsenkies (Giftkies, Misspickel, FeSAs)[1], und Arsenikalkies (Fe_4As_6), dar oder auch durch Reduction des weissen Arsens (der Arsenigsäure: $As_2O_3 + 3C = 3CO + As_2$). Es erscheint im Handel in schwarzgrauen, metallglänzenden, krystallinischen Krusten von 5,72 spec. Gewicht, die bei 180⁰ dampfförmig werden und in einem geschlossenen Gefässe bei höherer Temperatur schmelzen. Es führt den Namen Fliegenstein, Scherbenkobalt oder Näpfchenkobalt, welcher zuweilen 8 bis 10 Proc. Schwefelarsen enthält. Das reine Arsen benutzt man bei der Fabrikation von Schrot und zur Erzeugung eines Lichtes (durch Verbrennen von Arsen in einem Strom von Sauerstoff), welcher unter dem Namen „Indisches Feuer" zu trigonometrischen und kriegstelegraphischen Signalen benutzt wird.

Fig. 51.



Arsenige Säure. Die Arsenigsäure (Arsenigsäureanhydrid, Arsentritoxyd, weisses Arsen) As_2O_3 (Rattengift, Giftmehl, Hüttenrauch), wird bei der Verarbeitung arsenhaltiger Kobalt-, Nickel-, Silber- und Zinnerze in den Blaufarbenwerken, auf Zinn- und Silberhütten u. dgl. als Nebenprodukt gewonnen, indem man die arsenhaltigen Erze in Flammenöfen röstet und die sich entwickelnden Dämpfe durch Kanäle und Kammern leitet, um die Arsenigsäure zu verdichten. In Schlesien wird Arsenkies eigens zur Gewinnung von Arsenigsäure geröstet. Das Sublimiren geschieht in eisernen Kesseln *a* (Fig. 51), auf welche man eiserne Ringe *bcd* und auf diese eine Haube *e* stellt, welche vermittels der Röhren mit der Kammer *i* in Verbindung steht. Neben dieser Kammer befinden sich noch einige andere Kammern. Nachdem alle Fugen verstrichen worden sind, beginnt die Sublimation. Die Hitze muss dabei so gesteigert werden, dass die in der Kammer *i* sich ansammelnde Arsenigsäure weich zu werden beginnt; nach

1) $FeSAs = FeS + S$ und $Fe_4As_6 = Fe_4As_2 + 2As_2$.

dem Erkalten erscheint sie als ein vollkommenes Glas (Arsenglas) mit muscheligem Bruche, Glasglanz und Durchsichtigkeit, welche mit der Zeit weiss, porzellanartig, opal- und wachsartig glänzend wird. Sie ist wie alle anderen Arsenpräparate im höchsten Grade giftig. Zuweilen finden sich in der Arsenigsäure kleine Mengen von Schwefelarsen und von Antimonoxyd.

Man benutzt die Arsenigsäure in Glycerin gelöst als Arsen-Glycerin in der Kattundruckerei als Mordant, zur Reinigung des Glases (namentlich des Krystallglases) während des Schmelzens, zur Darstellung von Arsenpräparaten (arsenigsaure Alkalien, Schweinfurtergrün und viele andere Kupferfarben), als antiseptisches Mittel beim Ausstopfen von Thierbälgen, in alkalischer Lösung zur Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin, in Salzsäure gelöst zum Graubeizen von Messing und zuweilen zum Härten von Eisen u. s. w. 1 Th. krystallisirter Arsenigsäure löst sich in 355 Th. Wasser von 15°, während 1 Th. amorpher Säure nur 108 Th. Wasser zur Lösung braucht.

Arsensäure. Die Arsensäure H_3AsO_4, erhalten durch Kochen von 4 Th. Arsenigsäure mit 3 Th. Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht und Abdampfen der Lösung bis zur Trockne oder in neuerer Zeit vortheilhafter durch Leiten von Chlorgas in Wasser, in welchem Arsenigsäure sich suspendirt oder in Salzsäure gelöst befindet, wird zuweilen anstatt der Weinsäure in der Zeugdruckerei und ausserdem zur Bereitung gewisser Theerfarben, namentlich des Rosanilins oder Fuchsins, angewendet. Das saure Natriumarseniat (saures arsensaures Natron, Natriumdihydroarseniat NaH_2AsO_4), welches in den Färbereien und Zeugdruckereien als Befestigungsmittel der Beizen, überhaupt als Ersatz des Kuhkothes verwendet, wird durch vorsichtiges, aber längere Zeit fortgesetztes Erhitzen von 36 Th. Arsenigsäure mit 30 Th. Natriumnitrat oder vortheilhafter durch Erhitzen eines Gemenges von trockenem Natriumarseniat und Natriumnitrat (oder auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol) erhalten. Durch Sättigen der Lösung dieses Salzes erhält man das sogenannte gesättigte arsensaure Natron (Dinatriumhydroarseniat, $Na_2HAsO_4 . 12 H_2O$), welches ebenfalls im Stoffdruck und in der Färberei Anwendung findet.

Realgar. Realgar, rothes Arsen, Rubinschwefel, Arsenrubin, Rauschroth, As_2S_2, kommt schon in der Natur häufig auf Erzgängen krystallinisch oder in deutlichen Krystallen vor und wird künstlich dargestellt, indem man Schwefel mit überschüssigem Arsen oder Arsenigsäure zusammenschmilzt, oder im Grossen Arsenkies mit Schwefelkies der Destillation unterwirft oder endlich — wie früher in Freiberg — das Schwefelarsen aus den Schwefelsäurefabriken der metallurgischen Hütten unter Gasdruck zusammenschmilzt und das so erhaltene Rohglas durch Sublimation läutert. Realgar (oder Rothglas der Arsenhütten) erscheint als rubinrothe Masse von muscheligem Bruche, die mit Kaliumnitrat gemengt und angezündet unter Verbreitung eines weissen glänzenden Lichtes verbrennt. Auf dieser Eigenschaft beruht seine Anwendung zu
Weissfeuer. Weissfeuer; der Satz dazu besteht aus 24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefel und 2 Th. Realgar.

Operment. Operment, Auripigment, As_2S_3, Rauschgelb findet sich ebenfalls in der Natur und wird künstlich (als ein Gemenge von As_2S_3 mit Arsenigsäure) durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Arsenigsäure oder Realgar, oder durch Destillation einer entsprechenden Mischung von Arsenkies und Schwefelkies dargestellt. Es erscheint in derben, hellorangegelben, durchsichtigen Massen (Gelbglas der Arsenhütten), welche stets Arsenigsäure enthalten (bis 97 Proc.) [1]), sodass das auf trockenem Wege dargestellte gelbe Schwefelarsen vielleicht als ein Arsenoxysulfuret betrachtet werden kann. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällen einer salzsauren Lösung von Arsenigsäure mit Schwefelwasserstoffgas (so als Nebenprodukt beim Reinigen der mit Hülfe von Pyriten dargestellten Schwefelsäure mittels Schwefelwasserstoff) oder durch Zersetzen von Natriumsulfarseniat (As_2S_3, NaS_2 durch Schmelzen von Arsenigsäure mit Schwefel und kohlensaurem Kali dargestellt) mit verdünnter Schwefelsäure oder endlich von besonders schöner Farbe durch Kochen einer Lösung von Arsenigsäure in Salzsäure mit Natriumthiosulfat. Das auf nassem Wege erhaltene Arsensesquisulfuret findet unter dem Namen Königsgelb als gelbe Farbe in der Oelmalerei Anwendung. Man benutzt es in der Färberei als

1) Nach Carl Eugen Thiel (in Darmstadt) und Max Buchner (in Graz) beträgt die Menge der Arsenigsäure im käuflichen Operment (oder Gelbglas) nicht selten bis zu 9,7 Proc.

Rhusma. Reductionsmittel des Indigs und zur Darstellung des **Rhusma**; letzteres besteht aus 9 Th. Kalk und 1 Th. Operment mit etwas Wasser zu einem Teig gemacht. Es wird von den Orientalen als Enthaarungsmittel angewendet, lässt sich aber zweckmässig durch das Calciumsulfhydrat, erhalten durch Leiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkbrei, bis letzterer eine graublaue Farbe angenommen hat, ersetzen.

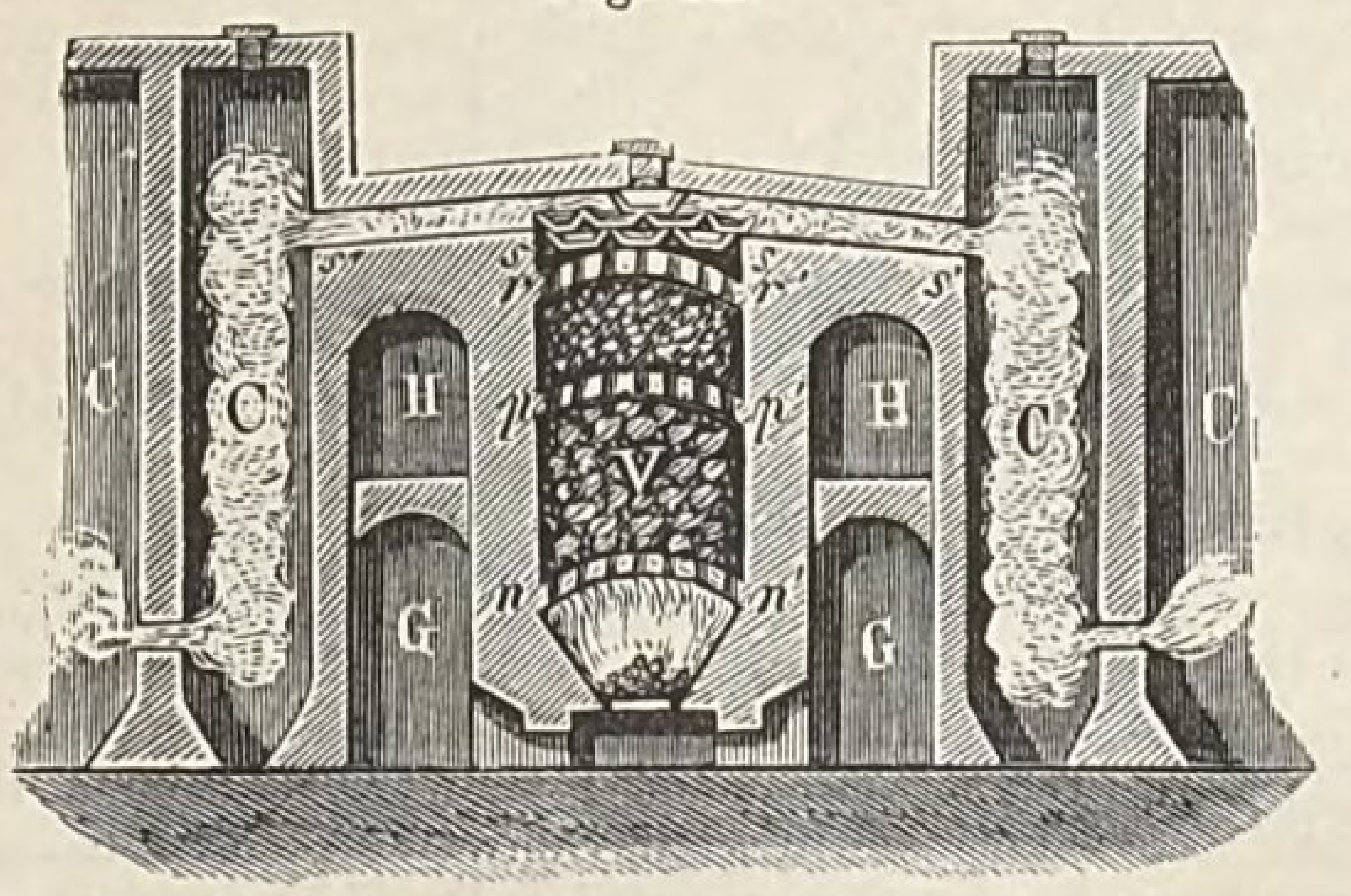
Quecksilber.

Quecksilber, Vorkommen und Gewinnung. Das Quecksilber findet sich namentlich als **Gediegen Quecksilber**, hauptsächlich aber als **Zinnober** HgS auf Lagern und Gängen im krystallinischen Schiefergebirge, im Uebergangs- und Flötzgebirge, und kommt zuweilen auch auf secundären Lagerstätten, in losen abgerundeten Stücken vor. Die ausgezeichnetsten Fundorte des Zinnobers sind Almaden und Almadenejas in Spanien (Silur), wo er schon im Alterthume gewonnen wurde, und Idria in Krain (Kohlenformation). Ferner findet sich der Zinnober in der bayerischen Rheinpfalz (bei Wolfstein, am Stahlberge, Moschellandsberg, am Potzberge bei Kusel (Zechstein), bei Olpe in Westfalen, in einigen Gegenden Kärntens, zu Eisenerz in Steiermark, Horzowitz in Böhmen, an mehreren Orten Ungarns und Siebenbürgens, zu Vall'alta in Venetien, am Ural, in China und Japan, in dem Distrikt Sarawak auf Borneo, in Mexiko, zu Huancavelica in Peru und in sehr bedeutender Menge in Californien (Uebergangsgebirge).

Hierbei verdient auch das **Quecksilberlebererz** Erwähnung, ein unreiner, mit vielen thonigen und bituminösen Theilen gemengter Zinnober oder auch ein zinnober- und paraffinreicher Kohlenschiefer. Das Vorkommen des Lebererzes ist, so viel bekannt, auf Krain beschränkt. Von den übrigen Quecksilbererzen sei nur noch das **Quecksilberfahlerz** mit 2 bis 15 Proc. Quecksilber erwähnt.

Verfahren in Idria. Zur **Gewinnung des Quecksilbers**[1]) steht bei den älteren Schachtöfen in Idria der Röstofen (Fig. 52) auf beiden Seiten mit einer Reihe von Verdichtungskammern *C*, . . . *D* in Verbindung. Das zu röstende Erz schüttet man in groben Stücken auf das Gewölbe *nn'* des Ofens, welcher mit zahlreichen Oeffnungen versehen ist, und füllt den Raum *V* vollständig damit an; auf das Gewölbe *pp'* kommt Erz in kleinen Stücken, endlich auf *rr'* bringt man Staub und die quecksilberhaltigen Rückstände früherer Operationen. Nachdem der Ofen beschickt ist, entzündet man das Brennmaterial, gewöhnlich Buchenholz, auf dem Roste. Man steigert nach und nach die Hitze bis zum Dunkelrothglühen und erhält sie darin 10 bis 12 Stunden. Der Zinnober verwandelt sich durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in Schwefligsäure und metallisches Quecksilber ($HgS + 2\,O = SO_2 + Hg$). Die Verbrennungsprodukte entweichen durch ein Rohr in die massiven, mit Cement überzogenen Verdichtungskammern *C*, deren Sohle aus festgestampftem Thon in Form zweier gegen einander geneigter Ebenen besteht, von welchen das Quecksilber durch eine Steinrinne in einen Behälter aus Porphyr abfliesst. In der letzten Kammer fliesst aus dem Wasserbehälter fortwährend kaltes Wasser ein.

Fig. 52.



1) J. 1880. 203; 1881. 97; 1882. 167; 1883. 194; 1884. 216; Dingl. pol. Journ. 238. 152.

Gegenwärtig sind bei der Hütte in Idria nachstehende Oefen in Betrieb: 12 horizontale Flammenöfen, zum grösseren Theil Alberti-Oefen, hiervon einige mit Sohlenheizung eingerichtet, — 1 älterer gepanzerter Fortschauflungsofen, 8 neue gepanzerte Fortschauflungsöfen, 3 ältere gepanzerte Schachtöfen und 4 neue gepanzerte Schachtöfen. Als Heizmaterial dient theils Holz, theils Braunkohle, welch' letztere auch mit Vortheil beim Gichten der Schachtöfen Verwendung findet, und schliesslich auch bei einigen Schachtöfen Holzkohlen. Im J. 1883 wurden bei der Hütte verarbeitet: 49384,1 Tonnen Erz mit durchschnittlich 0,95 Proc. Quecksilbergehalt, ausserdem an selbsterzeugten Hüttenzeugen (Stupp) 1044,2 Tonnen mit durchschnittlich 10,12 Proc. Quecksilber und Schutt aus alten Ofenfundamenten (Leopoldischutt) 2968,3 Tonnen mit 0,51 Proc. Quecksilber. Erzeugt wurden: metallisches Quecksilber 4537,52 Kilogrm., Stupp 98,15 Tonnen mit 1053,20 Kilogrm., somit Gesammterzeugung 5590,72 Kilogrm. Hiernach berechnet sich das durchschnittliche Ausbringen an Quecksilber auf 94,22 Proc. ohne Rücksicht auf die Verarbeitung von Leopoldischutt und des hieraus gewonnenen Quecksilbers war das Ausbringen 94,06 Proc., der Metallabgang bei der Verhüttung somit rund 6 Proc. — Die Betriebsergebnisse bei den einzelnen Oefen waren nachstehende:

Oefen	Bei einer Verarbeitung von Tonnen	Quecksilbergehalt Proc.	war der Metallverlust Proc.
Alte gepanzerte Schachtöfen	4205,2 Stufen	0,41	8,97
Neue gepanzerte Schachtöfen . . .	16673,5 „	0,43	9,12
Horizontale Flammenöfen	15347,0 Gries	0,75	7,96
„ „	423,4 Stupp	1,11	
Neue gepanzerte Fortschauflungsöfen .	10828,1 Gries	0,88	4,65
„ „ „ .	2327,6 Erz	7,36	4,96
Alter gepanzerter Fortschauflungsofen	620,8 Stupp	16,27	3,61

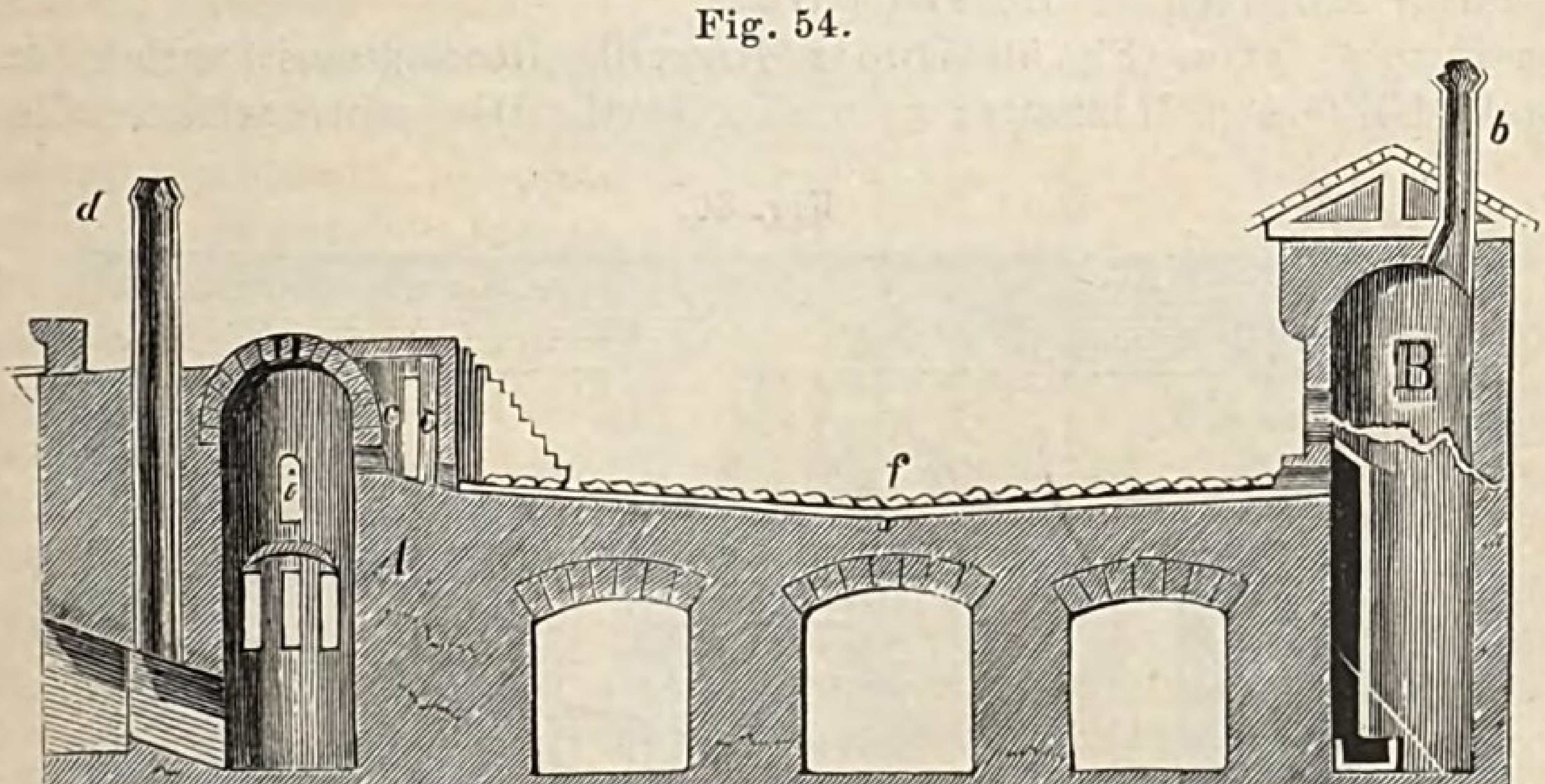
Verfahren in Spanien.

Bei der Einrichtung in Almaden geschieht die Verdichtung der Quecksilberdämpfe in Aludeln, d. i. birnförmigen, an beiden Enden offenen Gefässen von gebranntem Thon, welche so in einander gefügt werden, dass, wie Fig. 53 zeigt, das dünnere Ende des einen in das weitere des anderen passt, und das nach dem Lutiren der Fugen mit Thon und Asche lange Reihen — Aludelschnüre — entstehen. Der cylindrische Schachtofen (Fig. 54, 55), ist durch ein durchbrochenes Gewölbe

Fig. 53.



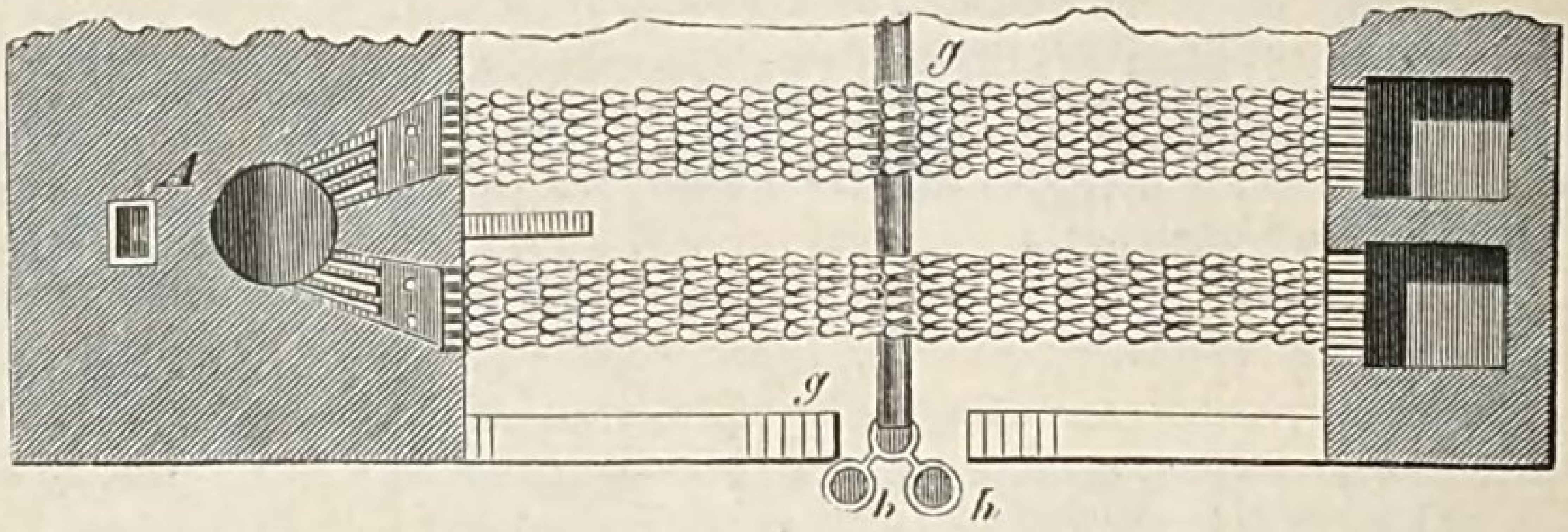
Fig. 54.



in zwei Abtheilungen getheilt. In der untern Abtheilung wird gefeuert, in die obere wird das Erz so gebracht, dass zu unterst grosse Stücke eines zinnoberhaltigen Sandsteines gebracht werden, der wegen geringen Gehaltes keine weitere Scheidung zulässt;

auf diese Steine bringt man das reiche Erz. Ein Gewölbe schliesst oben den Ofen; die Oeffnung zum Eintragen der obersten Schichten ist mit einer lutirten Thonplatte bedeckt. Die Dämpfe treten zuerst in die Kammern c und dann in die zwölf Aludelreihen. Jede Reihe ist 20 bis 22 Meter lang und zählt 44 Aludeln; es sind demnach 528 Aludeln in jedem Ofen. Die Reihen liegen auf dem geneigten Aludelplan. Aus der am tiefsten Punkte liegenden Aludel bei *f* fliesst das verdichtete Quecksilber

Fig. 55.

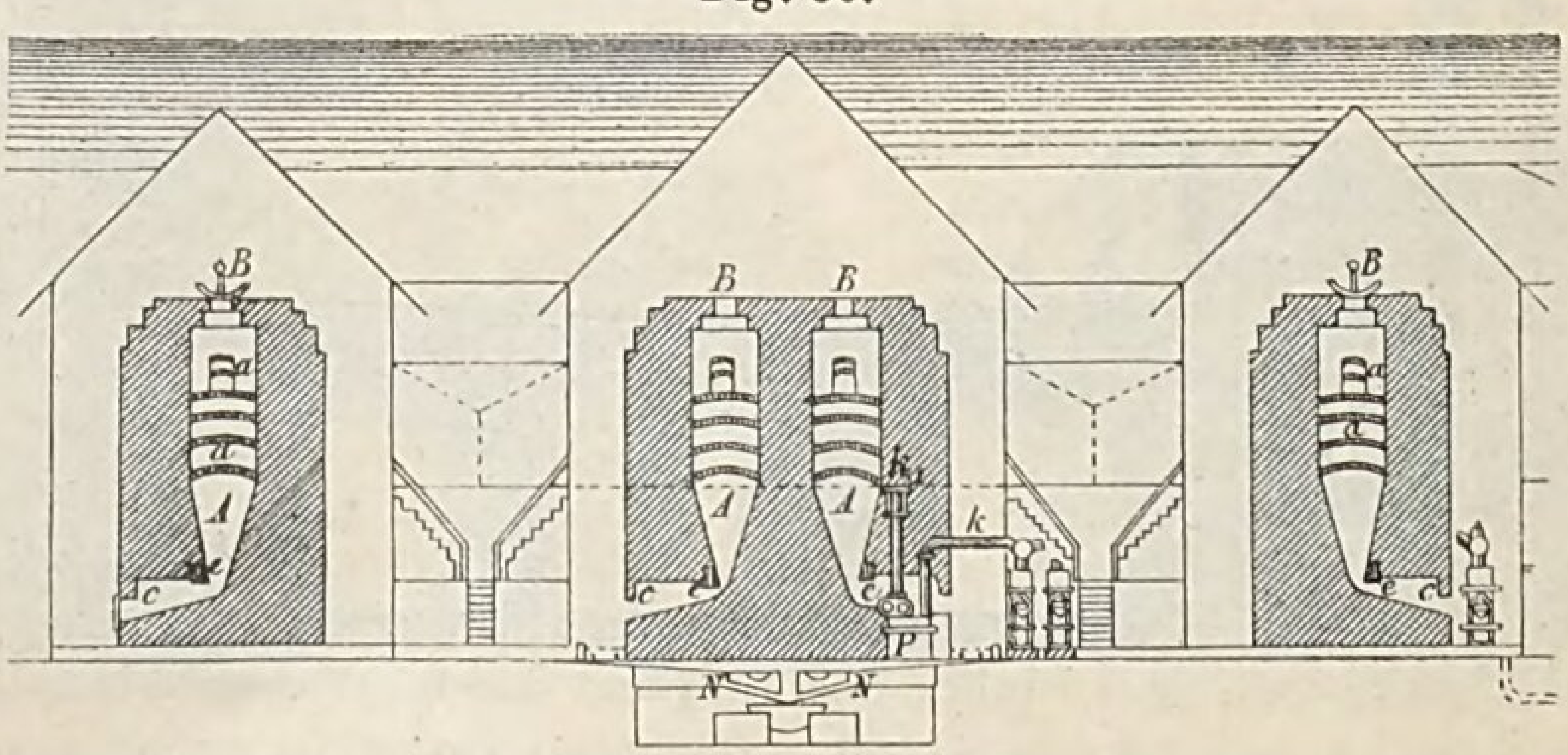


durch eine Rinne *g* in die steinernen Behälter *h*. Die in den Aludeln nicht verdichteten Dämpfe gelangen in die Kammern *B*, wo sie sich vollständig niederschlagen. Der Rauch entweicht durch den Schornstein *b*. Das mit Russ verunreinigte Quecksilber wird dadurch gereinigt, dass man es über eine etwas geneigte Fläche fliessen lässt; das Quecksilber fliesst ziemlich rein in einen Sumpf ab, der russige Staub bleibt liegen und wird ebenso wie der in der Kammer *B* sich absetzende gesammelt und von Neuem destillirt. Aludelöfen sind billiger und wegen der rascheren Abkühlung leistungsfähiger als die Idrianer Oefen.

Die Oefen mit unterbrochenem Betrieb werden immer mehr verdrängt durch solche, deren Betrieb nicht unterbrochen wird, besonders solche für Griese, da in Californien wenig Groberze vorkommen. Die entwickelten Dämpfe leitet man meist in grosse gemauerte Staubkammern, dann durch stark gekühlte eiserne Condensatoren, in denen sich die Hauptmenge von saurem Wasser und Quecksilber niederschlägt, und dann noch durch Kühlvorrichtungen aus Holz oder Glas.

Der Knox-Ofen (Fig. 56 bis 58) zu Knoxville, Redington, ist auch auf den Hütten Sulfurbank, California, Manhattan u. a. eingeführt. Der mit feuerfesten Ziegeln aus-

Fig. 56.



gefütterte, 11,7 Meter hohe Schachtofen *A* ist oben und unten aus geschlossenem Mauerwerk hergestellt und in der oberen Hälfte durch je 5 gemauerte Bögen *a*, von

denen die 3 unteren immer weiter hervortreten, von den beiden nach aussen hin bis auf je eine Oeffnung vollkommen geschlossenen Kammern d und d_1 (Fig. 58) getrennt. Die Luftkanäle e dienen zur Kühlung des 2,5 Meter dicken Mauerwerkes. Die Sohle der Kammern d_1 ist durch eine starke Eisenplatte gegen das Eindringen von Quecksilber geschützt. Die Beschickung des Ofens besteht aus 2 bis 3 Th. Stufen (von 0,06 bis 0,2 Meter) und 1 Th. Gries; bei viel und feuchtem Gries sinkt das Aufbringen auf täglich 16 und selbst auf 12 Tonnen herab. Der an der Gicht mit einem Kugelabschnitt B geschlossene Schacht wird ganz mit 75 Tonnen Erz gefüllt und durch die geneigte Oeffnung c stündlich 1 Tonne todter Erze entfernt, während bei B nachgefüllt wird, so dass die Beschickung 3 Tage im Ofen bleibt. Der Rost des Heizraumes d liegt 6,1 Meter unter der Gicht; geschürt wird alle halbe Stunden. Die im Heizraum entwickelten Feuergase treten durch die Oeffnungen zwischen den Bögen a in das Erz, gehen mit den Destillationsprodukten zwischen den entgegengesetzten Bögen in den Raum d_1 und von hier durch das Rohr k_1 in die gusseisernen Condensatoren I. Es sind dies rechtwinklige 2,4 Meter lange, 0,75 Meter breite und 1,5 bis 1,8 Meter hohe Kästen mit geneigtem Boden, welche durch Röhren k mit einander verbunden sind. Die Deckplatten sind am Rande aufgestülpt und werden durch Wasser gekühlt, welches überläuft und die Seiten berieselt. Die verdichteten Produkte sammeln sich in dem tiefer liegenden Theile der Bodenplatte. Die damit verbundenen hölzernen Condensatoren sind ähnlich eingerichtet. Die Condensationsprodukte sammeln sich in den

Fig. 57.

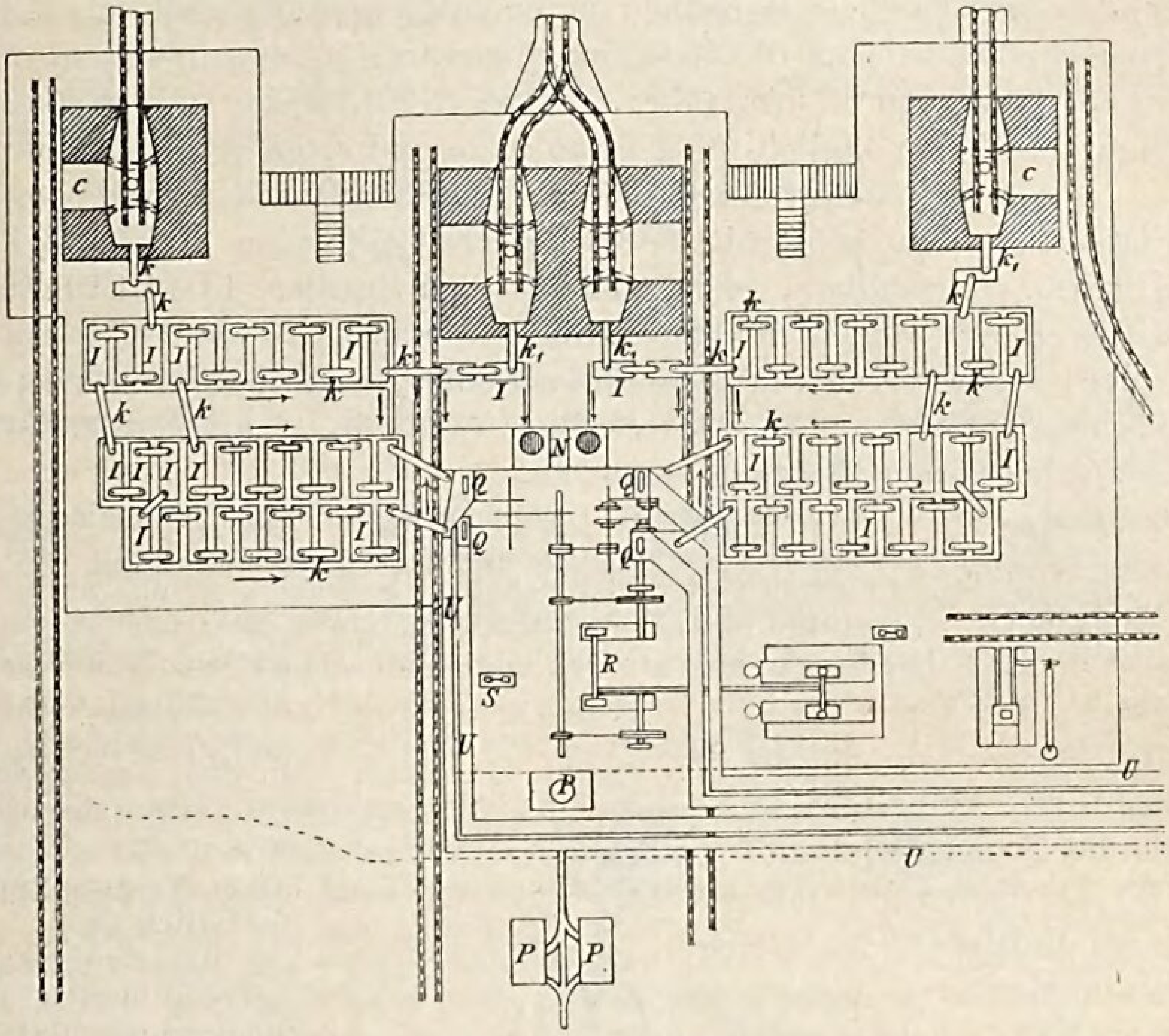
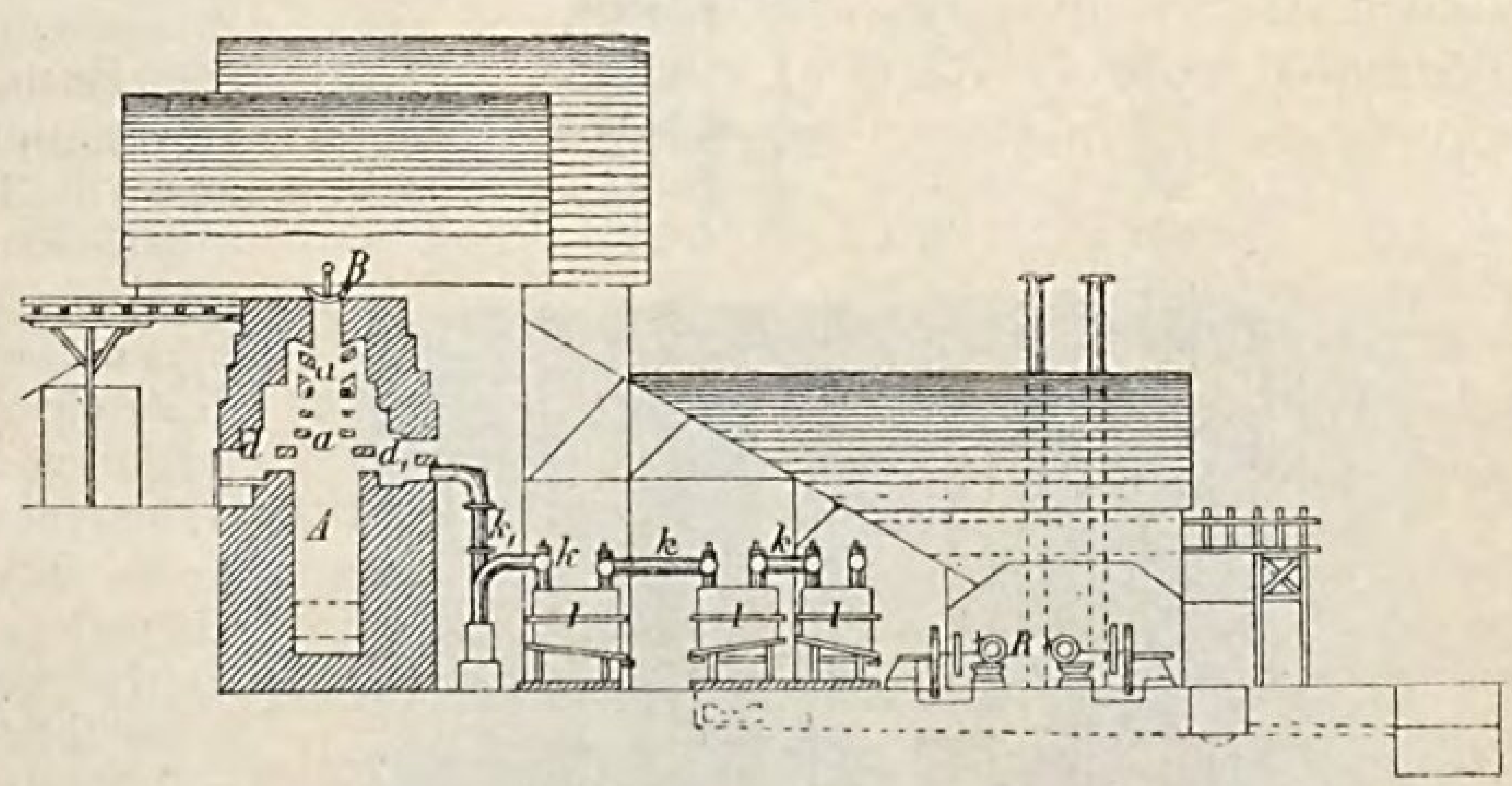


Fig. 58.



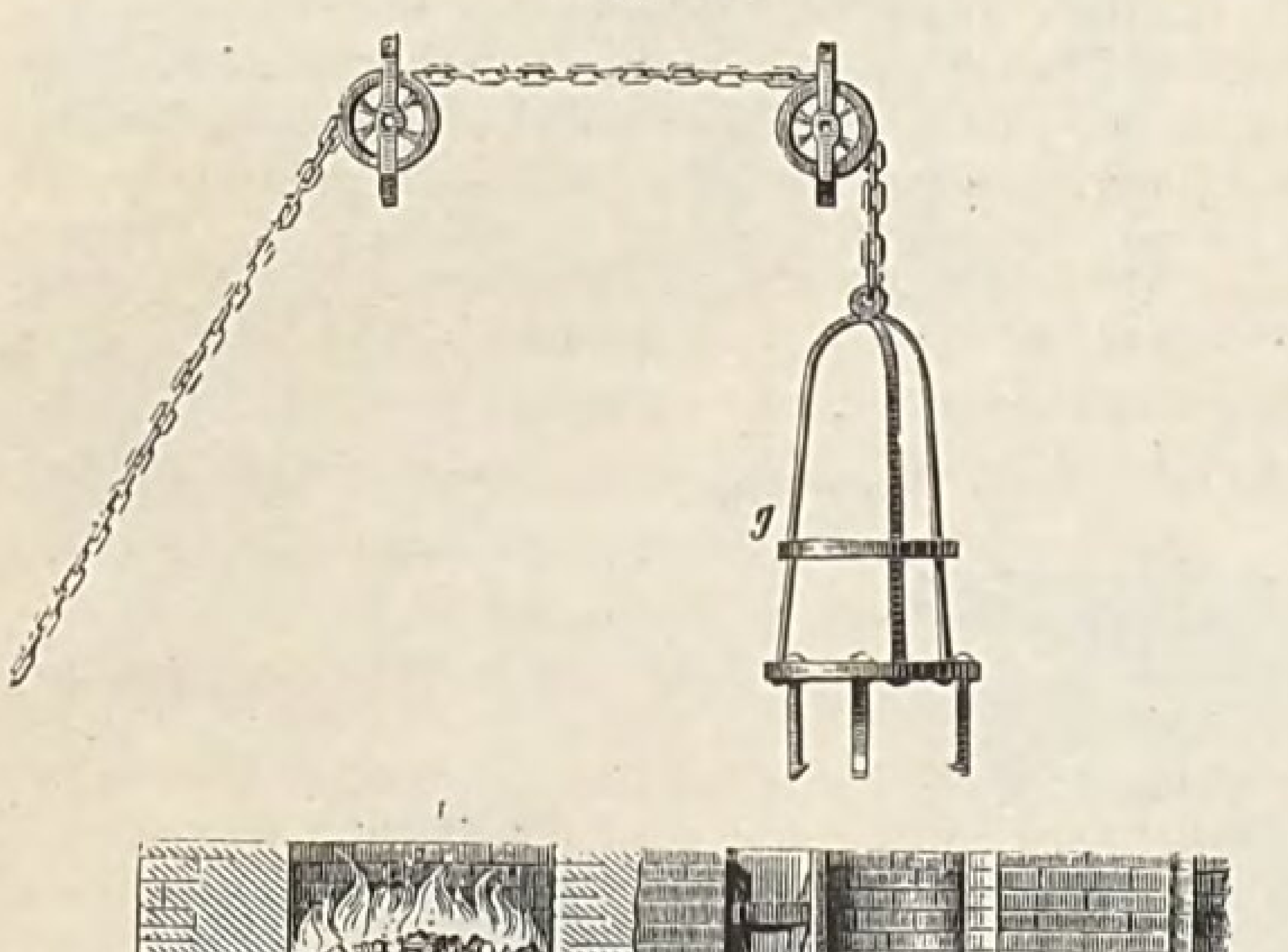
Kesseln N, aus denen das Quecksilber in Flaschen geschöpft, das saure Wasser aber in die Behälter P abgelassen wird, in denen sich noch etwas Quecksilber absetzt. Da die aus dem Ofen tretenden Dämpfe sehr heiss sind, so verdichtet sich das Quecksilber namentlich in den mittleren Kühlern. Aus dem letzten Condensator werden die völlig gekühlten Gase mittels eines Roots'schen Gebläses Q, deren 4 Stück nebst Wasserpumpe S, Säge u. dgl. von der Maschine R getrieben werden, in die hölzernen Kanäle U von 0,60 Meter auf 0,75 Meter Querschnitt getrieben. Nach 89 Meter Länge vereinigen sich je zwei derselben in einen grösseren Kanal von 1,2 Meter auf 1,5 Meter Querschnitt, welcher die Gase in einen 350 Meter entfernten, viereckigen, 4,5 Meter hohen, hölzernen Thurm führt, dessen Geröllfüllung mit Wasser berieselt wird. Ein Ofen verarbeitet täglich 96 Tonnen Erze und erfordert 36 Kubikm. Brennholz.

Californien lieferte 1883 46 725 Flaschen Quecksilber, davon New-Almaden 28 700 Flaschen. Von 1850 bis 1883 lieferte Californien 1 357 403 Flaschen zu je 34,695 Kilogrm. Quecksilber, Idria 272 834 und Spanien 1 044 139 Flaschen mit je 34,507 Kilogrm. Der Preis für Quecksilber war am höchsten 1874, am niedrigsten 1883; in Folge dessen waren von den californischen 27 Hütten im März 1884 nicht weniger als 22 ausser Betrieb. Das Quecksilber wird in schafledernen Beuteln, meist aber in schmiedeeisernen Flaschen versendet.

Gewinnung des Quecksilbers durch Zerlegen des Schwefelquecksilbers durch Zuschläge.

Zu Horzowitz in Böhmen wird der mit Thoneisenstein brechende Zinnober mit $^1/_4$ bis $^1/_3$ Eisenhammerschlag beschickt und in einem Glockenofen (Fig. 59) auf eiserne Teller oder Schalen b gebracht, welche an einem eisernen Dorne befestigt und mit einer eisernen und in Wasser tauchenden Glocke e bedeckt sind. Die Glocke befindet sich in einem gemauerten Ofenschachte und wird durch Steinkohlenfeuer zum Glühen gebracht. Das niederfallende Quecksilber sammelt sich in d an. Jede Glocke, deren sechs in einem Ofen sich befinden, enthält 25 Kilogr. Erz und 12 Kilogr. Hammerschlag, zu deren Verarbeitung 30 bis 36 Stunden erforderlich sind.

Fig. 59.



Die Gruben am Rosswalde bei Stahlberg in der Rheinpfalz, nördlich von Rockenhausen (im J. 1410 eröffnet), die im Landsberge bei Moschel, im Potzberge bei Kusel und bei Wolfstein, enthalten Zinnober in Sandstein eingesprengt. Der Quecksilbergehalt des Gesteines macht gewöhnlich 0,005 und zuweilen 0,01 Proc. aus. Soll die Ausbeute an Quecksilber die Kosten des Ausbringens lohnen, so muss der Quecksilbergehalt des Erzes $^1/_{600}$ betragen. Man nimmt die Zersetzung des Schwefelquecksilbers in eisernen Retorten, von denen 30 bis 50 Stück in einem Galeerenofen liegen, durch Kalk vor, wobei Quecksilberdämpfe entweichen und ein Gemenge von Schwefelcalcium, thioschwefelsaurem und schwefelsaurem Kalk zurückbleibt. Zu Obermoschel enthält jede Retorte ein Gemenge von 20 Kilogr. reichem Erz und 8 bis 9 Kilogr. Kalk, und ist mit einer thönernen Vorlage versehen, welche zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist. Die zusammengefügten Stellen werden mit Lehm lutirt. Man steigert allmählich die Hitze bis zum Rothglühen. Jede Operation dauert 10 Stunden. Nach deren Beendigung wird der Inhalt der Vorlagen in ein mit Wasser gefülltes Thonbecken gezogen und darin verwaschen; das Quecksilber bleibt darin zurück, das Wasser aber fliesst nebst einem schwarzen Pulver (Quecksilber-

schwarz), wahrscheinlich aus fein zertheiltem Quecksilber und Schwefelquecksilber bestehend, ab. Dieses schwarze Pulver wird gesammelt und mit Kalk einer neuen Destillation unterworfen. Der Betrieb ist jetzt eingestellt. — Am Mont Amiata in Toskana werden die Erze ebenfalls mit Kalk destillirt.

Eigenschaften des Quecksilbers. Das Quecksilber ist metallglänzend, zinnweiss, bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssig, bei — 35,5° wird es fest und dehnbar, es siedet bei 360°. Sein spec. Gewicht ist = 13,5. Es verbindet sich mit vielen Metallen. und bildet mit denselben die Amalgame, es verbindet sich leicht mit Blei, Wismuth, Zink, Zinn, Silber, Gold, schwer mit Kupfer, nicht mit Eisen, Nickel, Kobalt und Platin. Auf dieser Eigenschaft, sich mit den meisten Metallen zu verbinden, beruht seine Anwendung zur Scheidung einiger Metalle, wie des Goldes und des Silbers von den Erzen (Amalgamation, Verquickung); man benutzt Amalgame zum Spiegelbelegen, zur Feuervergoldung, für das Reibzeug der Elektrisirmaschinen.

Platin.

Platin. Vorkommen. Das Platin findet sich nur gediegen und zwar in geringer Menge in dem Platinerze, welches besonders in Südamerika (Columbia, Peru) im aufgeschwemmten Lande und am Ural in Form kleiner, rundlicher, metallglänzender, stahlgrauer Körner vorkommt. In der neueren Zeit hat man auch gediegenes Platin unter Waschgold in Californien, im Oregongebirge, in Brasilien, auf Haïti, ferner in Australien, und auf der Insel Borneo gefunden, endlich auch jüngst im norwegischen Kirchspiele Roeraas als Körnereinsprengung in felsigem Gesteine, so wie im Sande beim Ivaloflusse im nördlichen Lappland [1]).

Platinerz. Die unter dem Namen Platinerz, gediegen Platin, rohes Platin, in dem Handel vorkommenden Erze sind Gemenge von Platin mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Eisen, Kupfer und Blei, und enthalten ausserdem gewöhnlich noch Körner von Osmium-Iridium, Gold, Chromeisen, Titaneisen, Spinell, Zirkon und Quarz. Nach der Zerstörung der Gebirgsmassen, in denen es enthalten war, ist es von den Fluthen fortgerissen worden. Boussingault fand in Südamerika in einem Gange von verwittertem Syenit die primäre Lagerstätte des Platins, und am Ural ist es, wie man annimmt, der Serpentin, in welchem das Platinerz vorkommt, der durch geologische Ereignisse zerstört und weggewaschen wurde, mit Zurücklassung der darin enthaltenen schweren Mineralien, wie z. B. Chromeisen, Titaneisen, Zirkon u. s. w. Auf Borneo findet sich dem Platinerz Rutheniumsesquisulfuret beigemengt.

Platinerze vom Ural I, Columbien II, Choco III, Borneo IV und Californien V enthielten:

	I	II	III	IV	V
Platin	86,50	84,30	86,16	71,87	57,75
Rhodium	1,15	3,46	2,16	—	2,45
Iridium	—	1,46	1,09	7,92	3,10
Palladium	1,10	1,06	0,35	1,28	0,25
Osmium-Iridium	1,14	—	1,91	8,43	27,65
Osmium	—	1,03	0,97	0,48	0,81
Kupfer	0,45	0,74	0,40	0,43	0,20
Eisen	8,32	5,31	8,03	8,40	7,70
Kalk	—	0,12	—		
Quarz	—	0,60	—		

Die jährliche Ausbeute an Platin beträgt etwa in Südamerika (Columbia, Brasilien, Peru) 450, auf Borneo 120 und am Ural 3600 Kilogr.

Gewinnung des Platins aus den Platinerzen. Zur Gewinnung des Platins aus den Erzen [2]) (nach dem Verfahren von Wollaston) werden dieselben bis zum Rothglühen erhitzt und darauf mit Salzsäure behandelt. Dann übergiesst man die Erze mit kaltem Königswasser, um das Gold

1) Das Platin wurde von dem spanischen Mathematiker Anton d'Ulloa in dem goldführenden Sande des Flusses Pinto in Choco (Neugranada) in Südamerika entdeckt; es wurde anfänglich für Silber gehalten, bis 1752 der schwedische Münzdirektor Scheffer das Platin als eigenthümliches Metall erkannte.

2) J. 1881. 95; 1882. 177; 1883. 218.

zu entfernen, filtrirt ab und behandelt den Rückstand in einer Retorte von neuem mit Königswasser. Die abdestillirte Flüssigkeit enthält Osmiumsäure, der ungelöste Rückstand Osmium-Iridium, Ruthenium, Chromeisenstein und Titaneisen, während in der Flüssigkeit Palladium, Platin, Rhodium und eine geringe Menge Iridium enthalten sind. Diese Lösung wird mittels kohlensauren Natriums neutralisirt und mit einer Lösung von Cyanquecksilber versetzt, wodurch das Palladium als Cyanpalladium ausgeschieden wird. Die von Cyanpalladium abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt und mit einer gesättigten Lösung von Salmiak versetzt, wodurch Platinsalmiak ($PtCl_4$, $2NH_4Cl$) mit einer geringen Menge Iridium gefällt wird. Behufs der technischen Anwendung ist die geringe Beimischung des Iridiums zum Platin vortheilhaft zu nennen, da es dem Platin die zum Verarbeiten nöthige Härte ertheilt. Der Platinsalmiak wird getrocknet und geglüht, wodurch das metallische Platin als schwammige Masse, als Platinschwamm, zurückbleibt. Der Platinschwamm wird in eisernen Cylindern mit stählernen Kolben bei der Rothglühhitze zusammengepresst und dieses so lange wiederholt, bis das Platin das Ansehen von geschmolzenem Platin hat und zum Verarbeiten hinreichend dicht ist. Nach Descotil und Hess soll man die Platinerze behufs der Abscheidung des Platins mit der 2 bis 4fachen Menge Zink zusammenschmelzen, die entstehende gleichartige spröde Masse pulvern und sieben, mit verdünnter Schwefelsäure das Zink und den grössten Theil des Eisens ausziehen, die zurückbleibende Masse erst zur Entfernung von Eisen, Kupfer und Blei mit Salpetersäure und dann mit Königswasser behandeln, welches den Rückstand seiner Zertheilung wegen weit besser löst, und darauf wie gewöhnlich verfahren.

Verfahren von Deville u. Debray. Das Verfahren durch Verbleiung von H. Deville und H. Debray beruht darauf, dass das Blei alle Metalle des Platinerzes auflöst, mit alleiniger Ausnahme des Osmium-Iridiums und des Eisens. Man schmilzt das Platinerz in einem Flammenofen mit dem gleichen Gewicht Bleiglanz zusammen (wobei das Eisen einen Theil des Bleiglanzes zersetzt und daraus metallisches Blei abscheidet) und etwas Glas und erhält dadurch einen Regulus, auf dessen Grund das Osmium-Iridium sich befindet, während auf dem Regulus eine Bleischlacke schwimmt. Der platinhaltige Regulus wird hierauf auf dem Treibherde abgetrieben, wobei alle fremden Metalle sich verflüchtigen oder sich in die Herdmasse ziehen, während das zurückbleibende Platin durch Umschmelzen in Kalktiegeln gefeint wird; der Kalk wirkt hierbei auf alle Unreinigkeiten des Platins wie Silicium, Eisen, Kupfer und dergl. ein und verwandelt sie in schmelzbare Verbindungen, die sich in die poröse Masse der Schmelzgefässse ziehen. Um 1 Kilogrm. Platin zu schmelzen, braucht man 100 Liter Sauerstoff und 300 Liter Leuchtgas. Noch höhere Temperaturen als mit Knallgas erhält man mit dem elektrischen Schmelzofen, von W. Siemens [1]), welcher jedoch bis jetzt noch nicht angewendet wird.

Eigenschaften des Platins. Das Platin ist ein fast silberweisses, doch etwas ins Stahlgraue gehendes sehr glänzendes, hämmer- und streckbares Metall, welches so weich ist, dass es mit der Scheere geschnitten werden kann. Es lässt sich zu fast mikroskopischen Drähten ausziehen; zu diesem Behufe überzieht man einen Platindraht mit Silber und lässt das Stück durch die Drahtstrecke gehen; wenn der Draht möglichst fein ausgezogen ist, behandelt man denselben mit Salpetersäure, die das Silber löst, das Platin aber unangegriffen lässt. Das spec. Gewicht des Platins ist 21,504. Es lässt sich schweissen und im Knallgasgebläse schmelzen. Sein Schmelzpunkt liegt nach J. Violle bei 1770°. Platinschwamm und Platinmohr haben die Eigenschaft, Gase und besonders Sauerstoff in ausserordentlich bedeutender Menge in ihren Poren aufzunehmen; kommt daher Wasserstoffgas mit diesen Stoffen zusammen, so verbindet sich derselbe mit dem Sauerstoff unter Mitwirkung des Platins zu Wasser. Diese Verbindung geht aber unter so grosser Wärmeentwicklung vor sich dass das Platin ins Glühen kommt und der darauf geleitete Wasserstoff entzündet wird (Döbereiner'sches Wasserstofffeuerzeug). Der Platinmohr ist höchst fein zertheiltes Platin, welches man entweder darstellt, indem man schwefelsaures Platin mit kohlensaurem Natrium und Zucker kocht, wodurch das Platinmohr als schwarzes Pulver zu Boden fällt, oder indem man Zink mit Platin zusammenschmilzt und die Legirung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Der Platinmohr besitzt die Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren in noch höherem Grade als der Platinschwamm, er dient zur Erzeugung von Essig aus Alkohol.

Platinschwamm und Platinmohr.

Gehämmertes und geschmolzenes Platin u. Anwendung desselben. Das gehämmerte Platin kann durch Austreiben oder auch durch Schmelzen und Giessen verarbeitet werden. Um seine Verarbeitung haben sich in neuerer Zeit Heraeus in Hanau, und Matthey in London verdient gemacht. Es dient zur Anfertigung vieler chemischer und technischer Apparate, welche durch hohe Temperatur und die meisten Stoffe nicht angegriffen werden, nichtsdestoweniger aber mit der grössten Vorsicht zu behandeln und namentlich vor der Berührung mit ätzenden Alkalien, schmelzendem Salpeter, freiem Chlor (Königswasser), Schwefel (Schwefellebern), Phosphor, geschmolzenen Metallen und leicht reducir-

1) J. 1881. 126.

baren Metalloxyden zu hüten sind. Man fertigt aus dem Platin Bleche, Drähte, Tiegel, Löffel, Löthrohrspitzen, Blitzableiterspitzen, Retorten, Zangen, Kessel für Affinirwerkstätten und Schwefelsäurefabriken; man benutzt es ferner zur Herstellung galvanischer Elemente, zu Galanteriewaaren, zu Glühlampen und zum Ueberziehen von Kupferschalen, Porzellan, Steingut und Glas. Eine neue Verwendung hat das Platin zur Herstellung der von der in Paris im Oktober 1872 zusammengetretenen Meter-Commission beschlossenen Aichmaasse gefunden, die dem Pariser Urmeter nachgebildet sind. Die Aichmaasse bestehen aus 90 Th. Platin und 10 Th. Iridium [1]). In Russland hat man seit dem Jahre 1828 Platin zu Münzen und zwar zu Drei-, Sechs- und Zwölfrubelstücken ausgeprägt, 1845 ist aber die Ausprägung von Platinmünzen (die im Ganzen 14250 Kilogrm. ausmachte) eingestellt, und sind die umlaufenden zurückgezogen worden. Platindrahtgewebe werden, durch eine Wasserstoffgasflamme glühend gemacht, als Leuchtmittel benutzt.

S. Kern fand (1877) in dem Metall der Pariser Platintiegel:

Platin . . .	98,70	97,90
Iridium . . .	0,56	1,40
Eisen . . .	0,30	—
Kupfer . . .	0,22	0,67
	99,78	99,97

Silber.

Silber. Vorkommen desselben.

Das Silber kommt in der Natur ziemlich häufig, und zwar theils gediegen (meist goldhaltig), theils mit Arsen, Antimon, Tellur und Quecksilber verbunden, theils als Schwefelmetall (Ag_2S) mit anderen Sulfureten vereinigt, theils mit Chlor verbunden vor. Die am häufigsten vorkommenden Silbererze sind: Das Silberglaserz oder der Silberglanz, Ag_2S, das Dunkel-Rothgültigerz, Ag_3SbS_3, das lichte Rothgültigerz, Ag_3AsS_3, der Miargyrit, $Ag_2Sb_2S_4$, das Sprödglaserz ($6\,Ag_2S + Sb_2S_3$), der Polybasit [$(Ag_2S, Cu_2S)_9, Sb_2S_3$], und das Weissgültigerz [$(FeS, ZnS, Cu_2S)_4, Sb_2S_3 + (PbS, Ag_2S)_4, Sb_2\,S_3$]. Als Chlorsilber, Silberhornerz, $AgCl_2$, findet sich das Silber in ziemlicher Menge im Staate Utah. Endlich kommt das Silber im Bleiglanz vor, dessen Silbergehalt gewöhnlich zwischen 0,01 bis 0,03 Proc. schwankt, zuweilen 0,5, selten 1 Proc. erreicht, in den Kupfererzen: Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz mit 0,020 bis 1,1 Proc. Silbergehalt, in den kupferhaltigen Pyriten (aus deren Abbränden gegenwärtig Silber und Kupfer gewonnen wird), in den Fahlerzen (vergl. S. 55), in den Zinkerzen: Zinkblende und Galmei u. s. w.

Gewinnung des Silbers.

Das hüttenmännische Verfahren der Darstellung des Silbers [2]) kann geschehen

I. auf nassem Wege:
 1) mittels Quecksilber: Amalgamation;
 2) mittels Auflösung und Fällung nach a) Augustin's, b) Claudet und Gibb's, c) Ziervogel's und d) sonstigen Methoden,

II. auf trockenem Wege:
 1) Gewinnung von silberhaltigem Blei;
 2) Abscheidung des Silbers aus silberhaltigem Blei: a) Abtreiben auf dem Treibherde, b) Concentriren des Silbers im Werkblei (Pattinsoniren), c) Entsilberung des Werkbleies durch Zink, d) Feinmachen des Blicksilbers.

Durch Ausschmelzung.

I. 1) Das Ausschmelzen des Silbers aus den Erzen findet nur selten statt und kann nur mit Erzen vorgenommen werden, welche sehr reich an gediegenem Silber sind. Das ausgeschmolzene Silber ist meist ziemlich goldreich und wird dem Affinationsprocesse unterworfen.

1) Iridium wird neuerdings zum Besetzen der Spitzen von Goldfedern u. dgl. verwendet.

2) J. 1881. 82; 1882. 151; 1883. 185; 1884. 174. C. Stölzel: Die Metallurgie, spec. Blei, Silber (Braunschweig 1882).

Durch Ausziehen des Silbers mittels Amalgamation.

2) Die Gewinnung des Silbers durch Quecksilber oder der Amalgamationsprocess wird bei sehr silberarmen Erzen (aber auch bei silberhaltigem Kupferstein, bei Speise u. dgl.) angewendet.

Europäische Amalgamation.

Bei dem früher in Europa gebräuchlichen Verfahren[1]) setzte man zu den zu amalgamirenden Erzen 10 Proc. Kochsalz und röstete das Gemenge, um Antimon und Arsen zu verflüchtigen. Durch die gegenseitige Einwirkung des Kochsalzes und gerösteten Schwefelkieses entstehen schwefelsaures Natrium, Eisenchlorid und entweichende Schwefligsäure. Das Eisenchlorür gibt sein Chlor an das Silber ab und bleibt als Eisenoxyd zurück. Ferner haben sich gebildet Kupfersulfat, Ferrisulfat, welche den noch unveränderten Theil des Schwefelsilbers zu Silbersulfat oxydiren, während sie selbst zu Oxydulsalzen reducirt werden. Durch die Einwirkung des noch unveränderten Kochsalzes bildet sich Chlorsilber und schwefelsaures Natrium. Die übrigen vorhandenen Metalle werden ebenso wie das Silber in Chlormetalle verwandelt. Die braune Masse wird nach beendigtem Rösten gemahlen und auf die Amalgamirfässer gebracht, in denen sie mit Wasser, Eisenstückchen und Quecksilber gemengt 16 bis 18 Stunden lang herumgedreht wird, indem die Fässer in jeder Minute sich 20 bis 22 Mal um die Axe drehen. Durch das Eisen werden alle vorhandenen Metalle regulinisch ausgeschieden, während sich das freigewordene Chlor mit dem Eisen zu Eisenchlorür verbindet. Die reducirten Metalle verbinden sich mit dem Quecksilber zu Amalgam.

Zur Verdeutlichung des Wesens des Amalgamationsverfahrens nehmen wir an, es solle ein Silbererz: Cu_2S, Ag_2S, $FeS + As_2S_3$, Sb_2S_3 verarbeitet werden. Nach dem Rösten mit Kochsalz haben sich gebildet: Cu_2Cl_2, $2AgCl$, $FeCl_2$, $3Na_2SO_4$ und As_2O_3, Sb_2O_3, $6SO_2$.

In den Amalgamirfässern ergibt sich unter Mitwirkung des Eisens, Quecksilbers und Wassers: $Cu_2Cl_2, AgCl, FeCl_2 + Na_2SO_4 + 3Fe + nHg = 3Na_2SO_4 + (Cu, Ag\, n\, Hg) + 4FeCl_2$.

Das Amalgam sammelte sich am unteren Theile der Fässer an und wurde durch den nach unten gerichteten Spund durch einen zwillichen Sack in steinerne Tröge abgelassen. Zur Trennung des überschüssigen Quecksilbers vom Silberamalgam wurde der Sack darauf zugeschnürt und zwischen Brettern ausgepresst. Das in dem Sacke zurückbleibende feste Amalgam, welches etwa 11 Proc. Silber und 3 bis 4 Proc. Kupfer enthielt, wurde zum Ausglühen auf eiserne Teller des Quecksilberdestillirapparates (S. 94) gebracht. Das kupferhaltige Silber, Tellersilber (Anquicksilber, Amalgamirmetall), blieb zurück.

Amerikanische Amalgamation.

Die amerikanische (oder die nasse) Amalgamation ist in Mexiko, Peru, Chile, Bolivien und mehreren Weststaaten der Union üblich. Die zur Amalgamation bestimmten Silbererze werden trocken gepocht und nachher mit Wasser gemahlen, bis sie einen hohen Grad von Feinheit erlangt haben, was zum Gelingen der Operation unerlässlich ist. Das gepochte Erz wird in die Erzmühlen (Arrastras) gebracht und unter Zusatz von Wasser gemahlen. Der dünnflüssige Schlamm gelangt nun auf einen mit Steinplatten ausgelegten Hofraum (Patio), der etwas abschüssig ist, damit das Regenwasser abfliessen kann. Der Erzschlamm, welchem man 2 bis 5 Proc. Kochsalz zusetzt, wird durch Maulthiere oder Pferde tüchtig durchtreten. Nach einigen Tagen setzt man Magistral, d. i. gerösteten Kupferkies, also wesentlich Kupfersulfat hinzu, lässt auch diesen einkneten und setzt sodann nach und nach Quecksilber hinzu, ungefähr das Sechsfache von dem in dem Erz befindlichen Silber (die Incorporation). Das Durchtreten wird einen Tag um den andern 2 bis 5 Monate lang wiederholt, bis die Entsilberung beendigt zu sein scheint, darauf wird der Quickbrei in ausgemauerten Cisternen verwaschen, um das Amalgam zu scheiden, welches durch Pressen in Zwillichsäcken vom überschüssigen Quecksilber befreit und nach Gutzkow unter Luftverdünnung destillirt wird.

Bei der in Amerika allgemein üblichen Silbergewinnung durch Amalgamation geben nach Rammelsberg Kupferchlorid und Silber, Kupferchlorür und Chlorsilber: $2CuCl_2 + 2Ag = 2AgCl + Cu_2Cl_2$. Schwefelsilber wird von Kupferchlorid bei Siedehitze vollständig zersetzt: $Ag_2S + CuCl_2 = 2AgCl + CuS$. Chlornatrium wirkt lösend auf Chlorsilber und beschleunigt den Zersetzungsprocess. Kupferchlorür und Schwefelsilber geben Chlorsilber und Dikupfersulfuret: $Ag_2S + Cu_2Cl_2 = 2AgCl + Cu_2S$. Löst man das Kupferchlorür zuvor in Chlornatrium auf, so geht die Umwandlung schneller vor sich, aber es bleibt eine Menge Chlorsilber in der Flüssigkeit. Fügt man dem abgeschiedenen Gemenge Zink hinzu und erhitzt die Kochsalzlösung, so bleibt ein Gemenge von 2 At. Silber und von 1 Mol. Cu_2S zurück. Kupferchlorid und Schwefelarsen geben rasch Schwefelkupfer und Arsenchlorür: $As_2S_3 + 3CuCl_2 = 3CuS + 2AsCl_3$. Dagegen enthält der bei der Einwirkung von Kupferchlorid auf Schwefelantimon, Sb_2S_3, gebildete grüngraue Absatz neben Schwefel und Kupfer viel Antimon, sowie Chlor und Sauerstoff in Folge der Zersetzung des Antimonchlorides durch Wasser und Bildung von Oxychlorid. Dabei bleibt aber ein grosser Theil Antimon in der Flüssigkeit, welche Schwefelsäure enthält. Da die Analyse

1) In Freiberg trat 1858 die nasse Silbergewinnung durch Auslaugen nach Augustin (die sogenannte Kochsalzlaugerei) an die Stelle der bis dahin üblichen Amalgamation.

das abgeschiedene Kupfer und Chlor in dem Verhältniss wie im Chlorür ergibt, so darf man glauben, dass der Rest des Chlores oxydirend auf einen Theil Schwefel gewirkt habe. Kupferchlorür und Schwefelantimon verhalten sich ähnlich; nur scheint das Kupfer ganz oder grossentheils metallisch in der Abscheidung vorhanden zu sein, welche gleichfalls Antimonoxychlorid enthält, während sich aus dem kupferreichen Filtrat beim Stehen Antimonsäure absetzt. Beide Arten Rothgültigerz werden durch Kupferchlorid zersetzt; in der abgeschiedenen Masse, welche beim Arsenerze schwarz, beim Antimonerze grau aussieht, findet sich das Silber, der Schwefel und das Antimon, Arsen nur zur Hälfte. Das Silber ist bei lichtem Rothgülden nur zum Theil, bei dunkelm ganz als Chlorsilber vorhanden; der Rest des Niederschlages besteht aus Schwefelkupfer und freiem Schwefel.

Von den gebräuchlichen Methoden der Amalgamation behandelt die eine das Erz mit Wasser (Kochsalz) und Quecksilber bei Gegenwart von Eisen oder Kupfer, die andere benutzt Wasser, Kochsalz, Kupferchlorid und Quecksilber. Die erste Methode erscheint im Tinaprocess, der hölzerne Bottiche mit eisernem Boden, im Cazo- oder Calderonprocess, welcher, unter Zusatz von Kochsalz, Holz- oder Steingefässe mit kupfernem Boden, und im Washoeprocess, welcher eiserne Kessel und Läufer anwendet. Die beiden letzten Verfahren nehmen Wärme zu Hülfe. Die zweite Methode findet ihren Ausdruck im erwähnten Patioprocesse, dessen unterscheidendes Merkmal die Anwendung des Magistrals ist. Die Wahl der beiden Hauptverfahren ist sicherlich durch die chemische Natur der Erze bedingt. Das erste verlangt, dass wenigstens die Hauptmasse des Silbers gediegen sei, wie dies in den Pacos in Peru, den Metalos calidos in Chile, den Colorados in Mexiko der Fall ist, welche oft auch Chlor- und Bromsilber enthalten. Das Silber wird leicht, das Chlorsilber bei Gegenwart von Kupfer oder Eisen aber ebenfalls in Amalgam verwandelt. Die in grösseren Teufen vorhandenen Schwefelverbindungen, Silberglanz, andere Silbererze, silberhaltige Fahlerze und Kiese, sollen nur durch den Patioprocess zu Gute gemacht werden können. Obwohl nun Rammelsberg's Versuche lehren, dass Schwefelsilber und Rothgültigerz unter günstigen Bedingungen von Kupferchlorid zersetzt werden, so ist es doch sehr zu bezweifeln, dass der Process im Grossen aus geschwefelten Silbererzen ein vollständiges Silberausbringen gestattet.

Der Krönckeprocess, welcher im nördlichen Chile in neuerer Zeit eingeführt ist, besteht in einer Fässeramalgamation, bei welcher Kupferchlorür, Zink und Quecksilber die wirksamen Bestandtheile sind. Hier ist die Luft fast ausgeschlossen und die Amalgambildung erfolgt binnen wenigen Stunden. Obige Versuche lassen es als zweifellos erscheinen, dass dadurch eine vollständige Zersetzung der geschwefelten Erze erzielt wird. Die Erfolge des Processes werden in der That als sehr günstig geschildert.

Augustin's Methode der Silbergewinnung.

3) Die älteste hydrometallurgische Silbergewinnungsmethode ist die von Augustin — die sogenannte Kochsalzlaugerei —; dieselbe gründet sich auf die Bildung eines leicht löslichen Doppelchlorürs, wenn Chlorsilber mit einer überschüssigen concentrirten Lösung von Kochsalz in der Wärme zusammengebracht wird, und auf die Fähigkeit des Kupfers, aus der concentrirten Lösung dieser Verbindung das Silber vollständig abzuscheiden. Die durch Pochen und Mahlen in ein Mehlpulver verwandelten, wesentlich aus Schwefelkupfer, Schwefelsilber und Schwefeleisen bestehenden Kupfersteine werden zuerst ohne Kochsalz geröstet, dadurch bildet sich zuerst Eisensulfat, dann Kupfersulfat und zuletzt bei höherer Temperatur Silbersulfat, wobei schon alles Eisensulfat und ein grosser Theil des Kupfersulfats bereits zersetzt ist, so dass das Röstgut nach Beendigung des Vorröstens aus Eisenoxyd, Kupferoxyd, kleinen Mengen von Kupfersulfat besteht. Darauf wird durch fortgesetztes Rösten mit Kochsalz das Silbersulfat in Chlorsilber übergeführt. Das Röstgut wird mit heisser concentrirter Kochsalzlösung ausgezogen, wobei das Chlorsilber gelöst wird. Aus der Flüssigkeit scheidet man durch metallisches Kupfer das Silber und aus der sich bildenden kupferchlorürhaltigen Lauge das Kupfer durch Eisen ab.

Claudet's Verfahren der Silbergewinnung aus Schwefelkiesabbränden.

4) Die in den Schwefelsäurefabriken zur Herstellung der Schwefligsäure verwendeten Schwefelkiese und Pyrite enthalten meist Kupfer, weshalb die Kiesabbrände in neuester Zeit ein wichtiges Material für Kupfergewinnung geworden sind. Nach dem Verfahren von Claudet wird das Silber, welches in der Lauge in Form von Chlorsilber-Chlornatrium sich befindet, vor der Fällung des Kupfers vermittels Jodkalium (am besten einer wässrigen Lösung der jodhaltigen Mutterlaugensalze von der Aufarbeitung des Kelps) in Gestalt von Silberjodid abgeschieden. Der Niederschlag enthält ausser Jodsilber Kupferchlorür und Kupferoxychlorid, ferner geringe Mengen von Blei und basischem Eisenoxydsalz; man behandelt ihn mit Salzsäure, um die Kupferverbindungen zu lösen, und erhitzt ihn hierauf mit Wasser und metallischem Zink, wodurch metallisches Silber sich ausscheidet und lösliches Jodzink sich bildet, welches zum Fällen neuer Silbermengen dient. Das Jod findet abgesehen von dem unvermeidlichen Verluste, somit immer von Neuem wieder Verwendung.

STAATSBIBLIOTHEK BAMBERG

Gibb's Verfahren der Silber-abscheidung.

5) Gibb's Verfahren der Silberabscheidung beruht darauf, dass beim Behandeln einer schwach silberhaltigen Kupferlösung mit Schwefelwasserstoffgas der grösste Theil des Silbers mit den ersten Antheilen des Schwefelkupfers gefällt wird. Man unterwirft deshalb die sämmtlichen Kupferlaugen einer theilweisen Fällung durch Schwefelwasserstoff und fällt dann das übrige Kupfer durch Eisenschwamm.

Ziervogel's Methode der Silbergewinnung.

6) Bei der Ziervogel'schen Silberextractionsmethode oder Wasserlaugerei wird beim Rösten kein Kochsalz zugegeben. Das Röstgut, wesentlich aus Silbersulfat, wenig Kupfersulfat, viel Kupferoxyd und Eisenoxyd bestehend, wird mit heissem Wasser ausgezogen, welches das Silber- und das Kupfersulfat auflöst. Aus dieser Lösung wird das Silber durch metallisches Kupfer niedergeschlagen und als Nebenprodukt Kupfersulfat erhalten. Im Mansfeld'schen wendet man die Methode Ziervogel's schon seit vielen Jahren zur Entsilberung der Kupfersteine an; sie erfordert, weil das Auslaugen schneller von statten geht, weniger Röstkosten und Arbeitslohn, als das Verfahren von Augustin, dagegen ist die Röstoperation schwieriger auszuführen, es werden reichere Steine erfordert und in der Regel bleiben reichere Rückstände. Bei Gegenwart von Arsen und Antimon ist Ziervogel's Verfahren nicht anwendbar, weil sich beim Rösten Silberarseniat und Silberantimoniat bilden, die in Wasser unlöslich sind. Ein Bleigehalt verursacht dagegen leicht Sinterungen, wodurch die Röstung erschwert wird.

Andere Methoden der hydrometallurgischen Silbergewinnung.

7) Neuerdings werden die Gold- und Silbererze in Californien und Nevada auch mit Natriumhyposulfit ausgezogen, nachdem sie mit 3 Proc. Chlornatrium geröstet sind: $2AgCl + 2Na_2S_2O_3 = 2\,NaCl + 2NaAgS_2O_3$. Die Lösung versetzt man mit Calciumsulfidlösung: $2NaAgS_2O_3 + 2NaCl + CaS = Ag_2S + 2Na_2S_2O_3 + CaCl_2$. Die von dem gefällten Schwefelsilber abgezogene Lauge wird wieder verwendet. Es ist darauf zu achten, dass kein überschüssiges Schwefelcalcium vorhanden ist, da dieses später ein Niederschlagen des bereits gelösten Silbers als Schwefelsilber in den Laugebottichen veranlassen würde; dieses Schwefelsilber würde durch das Hyposulfit nicht wieder gelöst werden und somit verloren gehen. Enthält das Erz Gold, so ist es vortheilhafter, Calciumhyposulfit anzuwenden. Zur Herstellung desselben kocht man Kalk mit Schwefel: $3CaO + 12S = 2CaS_5 + CaS_2O_3$, lässt absetzen und leitet Schwefligsäure so lange in die klare Lauge, bis das Sulfid in Hyposulfid übergeführt ist, eine verdünnte Silberchloridlösung daher nicht mehr gefällt wird. Nach Russel werden Erze, welche das Silber an Arsen und Antimon gebunden enthalten und aus welchen die edlen Metalle durch Auslaugen mit Natriumthiosulfat nicht gewonnen werden können, entweder nach der Behandlung mit Thiosulfat oder sofort mit einer Lösung behandelt, welche durch Mischen von Thiosulfat mit einer Kupferlösung hergestellt wird. Am besten eignet sich Kupfersulfat. Es bildet sich nach der Gleichung:

$$4Na_2S_2O_3 + 2CuSO_4 = 2CuS_2O_3 \,.\, Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_4 + Na_2S_2O_3$$

ein Natriumkupferthiosulfat, in welchem das Kupfer leicht durch Silber ersetzt werden kann.

Silbergewinnung auf trockenem Wege.

II. Die Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen mittels Blei (oder das Verbleien) beruht:

a) Auf der Eigenschaft des Bleies, Schwefelsilber unter Bildung von Schwefelblei und Abscheidung von metallischem Silber zu ersetzen.

Andere dem Silber beigemengte Schwefelmetalle, besonders Schwefelkupfer und Schwefeleisen, werden vom Blei weniger zersetzt. Die Produkte der Schmelzung sind silberhaltiges Blei und silberfreier Stein, aus Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefeleisen bestehend. Die Ausziehung des Silbers durch Blei erfolgt um so vollständiger, je kupferärmer die Erze sind.

b) Auf der zersetzenden Einwirkung von Bleioxyd und schwefelsaurem Blei auf Schwefelsilber, in deren Folge silberhaltiges Blei und Schwefligsäure sich bilden: $Ag_2S + 2\,PbO = Pb_2Ag_2 + SO_2$.

c) Auf der reducirenden Einwirkung von Blei auf Silberoxyd oder auf schwefelsaures Silber: $3\,Pb + Ag_2SO_4 = PbAg_2 + 2\,PbO + 2\,SO_2$.

d) Auf der grösseren Verwandtschaft des Silbers zum Blei als zum Kupfer. Wird silberhaltiges Kupfer mit Blei zusammengeschmolzen, so entsteht ein Gemenge von leichtflüssigem silberhaltigem Blei und einer schwer schmelzbaren Legirung von Kupfer und Blei. Ersteres kann von letzterem durch Aussaigerung getrennt werden.

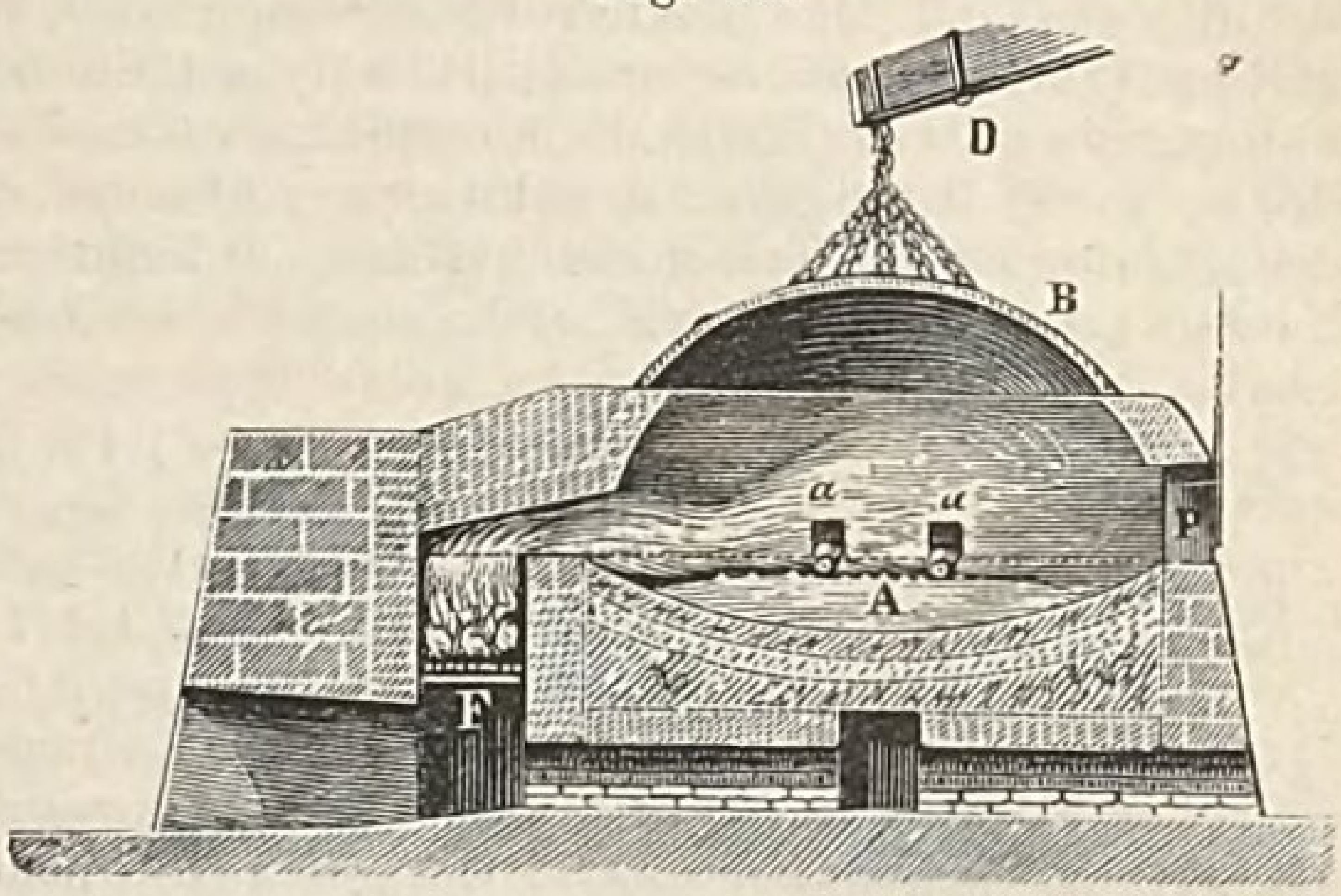
Gewinnung von silberhaltigem Blei (Werkblei).

III. Der Bleiarbeit werden eigentliche Silbererze, ferner geröstete kiesige Erze, silberhaltige Kupfer- und Bleierze in geröstetem oder ungeröstetem Zustande, gerösteter silberhaltiger Scherbenkobalt u. s. w. unterworfen. Das Wesentliche der Bleiarbeit besteht darin, dass man die zu entsilbernden Stoffe mit geschmolzenem Blei behandelt. Es entsteht ebenso wie beim Zugutemachen von silberhaltigem Bleiglanz (vergl. S. 71) silberhaltiges Werkblei.

Die Entsilberung des Werkbleies kann geschehen 1) auf dem Treibherde, 2) durch Pattinsoniren, und 3) vermittels Zink.

Die Treibarbeit. 1) Das Treiben (oder Abtreiben) auf Treibherden beruht darauf, dass das oxydirbare Blei von den nicht oder nur schwer oxydirbaren Metallen, mit denen es gemischt ist, durch einfache oxydirende Schmelzung abgeschieden wird, indem man dafür sorgt, dass das entstehende Bleioxyd theils abgezogen wird, theils in die Poren des Treibherdes sich einzieht. Die dadurch sich stets erneuernde Oberfläche des Metallbades wird so lange oxydirt, als die Metalllegirung noch Blei enthält, bis zuletzt das Silber im reinen Zustande zurückbleibt. Der Treibherd ist ein runder Gebläse-Flammenofen mit einer angebauten Feuerung *F* (Fig. 60); der Herd *A* ist mit einer aus Blech gefertigten und inwendig mit feuerfestem Thon ausgeschlagenen Haube *B* bedeckt, welche durch die Vorrichtung *D* aufgehoben und niedergelassen werden kann. Der Herd wird aus ausgelaugter Asche oder besser aus Kalkmergel geschlagen, in der Mitte befindet sich eine Vertiefung zum Ansammeln des Silbers. In dem aus Bruchsteinen bestehenden, den Herd einschliessenden Raum, dem Ofenkranz, befindet sich das Glättloch, welches mit Herdmasse während der Arbeit so weit geschlossen gehalten wird, dass sich dasselbe mit der oberen Fläche des im Treibofen eingeschmolzenen Werkbleies in gleicher Höhe befindet, so dass die über dem Metall sich bildende Glätte abfliessen kann. Sobald die Menge des Werkbleies abnimmt, wird die Herdmasse im Glättloch durch Auskratzen erniedrigt; diese rinnenförmige Vertiefung heisst die Glättgasse. Das Blechloch (Schürloch) *P*, in der Regel gegenüber der Feuerbrücke, dient zum Eintragen der Herdmasse und der Werke. Die Formen des Gebläses münden bei *a*.

Fig. 60.



Die Treibarbeit wird bei gesteigerter Temperatur so lange fortgesetzt, bis sich das auf dem Herde zurückgebliebene Silber nur noch mit einer dünnen Schicht von Bleiglätte überzieht, die ebenso schnell zu verschwinden scheint, als sie entsteht. Das Entstehen und Verschwinden des Häutchens giebt sich durch ein Farbenspiel, das Blicken des Silbers, zu erkennen. Sobald diese Erscheinung wahrgenommen wird, hört man mit dem Feuern auf, kühlt das Blicksilber durch Besprengen mit Wasser und hebt es aus dem Ofen. Das abfliessende flüssige Bleioxyd erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen Masse von gelber oder röthlich gelber Farbe, Bleiglätte.

Das Pattinsoniren. 2) Das Pattinsoniren. Es gilt im Allgemeinen als Regel, dass Werkblei mit einem geringeren Silbergehalt als 0,12 Proc. nicht mehr vertrieben werden kann. Der Umstand nun, das viele Bleiglanze Englands ein Werkblei geben, welches nur 0,03 bis 0,05 Proc. Silber enthält, mithin nicht treibwürdig ist, bewog 1833 Pattinson in Newcastle, Versuche über neue Trennungsmethoden anzustellen, welche ihn zur Entdeckung des nach ihm genannten Krystallisirprocesses führten, durch welchen es möglich geworden ist den Silbergehalt armer Bleie (bis herab zu 0,009 Proc. Silber) so weit zu concentriren, dass neben höchst silberarmem Kaufblei treibwürdige Werke erfolgen. Indessen wendet man das Verfahren auch als Concentrationsarbeit bei schon treibwürdigem Blei an.

Das Pattinsoniren gründet sich auf die Erscheinung, dass, wenn man eine hinreichende Menge von silberhaltigem Blei in einem eisernen Kessel einschmilzt und die flüssige Masse gleichmässig sich abkühlen lässt, in derselben sich kleine Krystalle (Oktaëder, an ihren Enden verwachsen) bilden, deren Menge fortwährend zunimmt. Werden diese Krystalle mit Hülfe eines durchlöcherten Löffels herausgeschöpft und untersucht, so findet man, dass sie weit ärmer an Silber sind als die ursprüngliche Legirung, während in dem flüssig gebliebenen Theile das Silber sich concentrirt hat. Schmilzt man diese Krystalle und verfährt auf gleiche Art, so bilden sich von Neuem Krystalle, die abermals silberärmer sind als die früheren. Die ersten Anschüsse sind die silberärmsten, die späteren werden immer silberreicher. Das einer Reihe derartiger Trennungen unterworfene Blei ist nach Beendigung der Arbeit in einen kleinen und reichen Theil, Reichblei (mit 0,5 bis 1,5 Proc. Silber) und einen grössern, sehr silberarmen Theil, Armblei (mit 0,001 bis 0,003 Proc. Silber) getrennt worden. Als Grenze, bis zu welcher die Anreicherung des Silbers im Blei durch das Pattinsoniren fortgesetzt werden kann, sind 2,5 Proc. Silber im Blei anzunehmen.

Entsilberung des Werkbleies mittels Zink.

3) Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink, auf Versuche von Karsten (1841) sich stützend, ist im J. 1850 von Parkes in Vorschlag gebracht. Man trägt in einem eisernen Kessel Werkblei ein, versetzt dieses nach dem Schmelzen mit 5 Proc. geschmolzenem Zink und lässt das Gemisch nach gehörigem Umrühren so lange stehen, bis das Zink an der Oberfläche zu einem Kuchen erstarrt, den man vom Bleiherd abhebt. Das Zink wird (nach dem älteren Verfahren) von dem Silber durch Destillation geschieden. Nach Beendigung der Destillation nimmt man die Rückstände heraus und treibt, nachdem man etwas Blei hinzugefügt hat, wie gewöhnlich auf dem Treibherde ab. Nach dem neuen (von Cordurié eingeführten) Verfahren oxydirt man, zum Zweck der Trennung des Silbers vom Zink letzteres im glühenden Zustande durch überhitzten Wasserdampf ($Zn + H_2O = ZnO + H_2$). Das bei der Entsilberung des Werkbleies durch Zink zurückbleibende zinkhaltige Werkblei wird durch Erhitzen mit Chlorblei oder einer Mischung von Bleisulfat und Chlornatrium oder Chlorkalium entzinkt, wobei sich Chlorzink bildet ($Zn + PbCl_2 = ZnCl_2 + Pb$). Nach den Vorschlägen von Flach soll man das zinkhaltige Blei mit Puddelschlacken in Schachtöfen behufs Verschlackung und Verflüchtigung des Zinks durchsetzen. Diese Flach'sche Entsilberung des Werkbleies durch Zink ist fast allgemein in Deutschland, Frankreich und England eingeführt.

Feinbrennen des Blicksilbers.

4) Feinbrennen des Blicksilbers. Das unmittelbar aus den Erzen gewonnene Silber, mag es nun durch Amalgamation oder durch Bleiarbeit, oder endlich durch Niederschlagen aus seiner Lösung durch metallisches Kupfer dargestellt worden sein, ist niemals rein, sondern enthält immer noch mehrere Procente anderer Metalle. Auch bei der Treibarbeit wird der Process nie so lange fortgesetzt, bis alle fremden Metalle vollkommen oxydirt wären, und gewöhnlich beträgt der Silbergehalt des Blicksilbers oft nicht ganz 95 Proc. Die Reinigung des Silbers von allen Beimischungen anderer Metalle durch Oxydation nennt man das Feinbrennen des Silbers. Enthält das Silber nur noch Blei oder macht letzteres den vorwiegenden Bestandtheil des fremden Metalles aus, so ist das Feinbrennen nichts als ein fortgesetzter Treibprocess, welcher aber nicht auf den grossen Herden der Treiböfen, sondern in einem engeren Raume vorgenommen wird. Macht dagegen das Blei nicht den überwiegenden Bestandtheil der Verunreinigungen aus, so wird erst dem Silber durch Schmelzen ein Zusatz von Blei gegeben und darauf erst die Oxydation vorgenommen. Stets entstehen beim Feinbrennen kleine Mengen von Bleiglätte, welche man aber nicht wie bei dem Treibprocess von der Oberfläche des Silbers ablaufen, sondern von der gewöhnlichen Masse (Knochenasche, Mergel) absorbiren lässt, aus welcher die Gefässe, deren man sich zum Feinbrennen bedient, gefertigt sind. Im Allgemeinen lassen sich drei Arten des Feinbrennens unterscheiden, nämlich 1) das Feinbrennen in Testen, Schalen oder eisernen Ringen, welche mit Knochenasche ausgefüttert sind, vor dem Gebläse; 2) das Feinbrennen unter der Muffel; 3) das Feinbrennen im Flammenofen. Letzteres Verfahren ist das vortheilhafteste und einfachste.

Nach Soetbeer betrug die Gesammtausbeute der verschiedenen Länder an Gold und Silber zwischen den Jahren 1493 und 1875:

in	Silber (Kilogramm)	Gold (Kilogramm)	Zusammen Werth in Millionen Mark
Deutschland	7 904 910	—	1 422,9
Oesterreich	7 770 135	460 650	2 683,8
Verschied. europ. Ländern	7 382 000	—	1 328,8
Russisches Reich	2 428 940	1 033 655	3 321,1
Afrika	—	731 600	2 041,2
Mexiko	76 205 400	265 040	14 456,4
Neu-Granada	—	1 214 500	3 388,5
Peru	31 222 000	163 550	6 076,3
Potosi (Bolivien)	37 717 600	294 000	7 609,4
Chili	2 609 000	263 000	1 205,1
Brasilien	—	1 037 050	2 893,4
Vereinigte Staaten	5 271 500	2 026 100	6 601,7
Australien	—	1 812 000	5 055,4
Sonstig	2 000 000	151 000	783,0
Zusammen	180 511 485	9 453 345	58 857,0

davon Silber 32 492 und Gold 26 375 Millionen Mark.

Deutschland lieferte 1882 214 982 Kilogr. Silber im Werthe von 32 763 000 Mark (S. 76).

Chemisch reines Silber.

Chemisch reines Silber erhält man, indem man kupferhaltiges Silber in Salpetersäure löst, aus der Lösung das Silber durch Kochsalz oder Salzsäure fällt und das entstandene Chlorsilber reducirt. Zu diesem Zwecke trägt man es in schmelzendes Kaliumcarbonat ein oder glüht es mit Colophonium und Potasche. Auf nassem Wege reducirt man Chlorsilber, indem man dasselbe mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammenbringt ($AgCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Ag$). Gutzkow (1870) stellt Feinsilber dar, indem er Silbersulfat in eine erwärmte Lösung von Eisenvitriol einträgt; es bildet sich hierbei Ferrisulfat und metallisches Silber ($AgSO_4 + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Ag$), welches man durch Decantiren oder Filtriren sammelt, und nach dem Waschen und Trocknen im Tiegel schmilzt.

Eigenschaften des Silbers.

Das reine Silber (Feinsilber) ist von rein weisser Farbe und von starkem Glanz, welcher durch Politur ausserordentlich erhöht wird. Auf dem frischen Bruche hat es ein mehr geflossenes und dichtes, als ein hakiges Ansehen. Es ist weicher als Kupfer, aber härter als Gold. Im reinen Zustande ist es am weichsten und besitzt einen dumpfen Klang. Es ist ausserordentlich dehnbar und geschmeidig und übertrifft in dieser Beziehung mit Ausnahme des Goldes alle übrigen Metalle. Höchst geringe Beimischungen anderer Metalle vermindern die Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit; ein Kupfergehalt ist dagegen nicht nachtheilig, ein Goldgehalt sogar vortheilhaft. Sehr nachtheilig ist dagegen ein Gehalt von Blei, Antimon und Selen. Durch Schmelzen mit Kohle verliert das Silber an Geschmeidigkeit und erhält bei Bearbeitung unter dem Hammer und Walzwerk Risse und Sprünge. Durch das Umschmelzen des Silbers im Graphittiegel wird das Silber in seinen Eigenschaften nicht verändert. Das spec. Gewicht des Silbers ist ungefähr 10,5 und kann durch Hämmern bis auf 10,62 erhöht werden. Die absolute Festigkeit des Silbers ist geringer als jene des Kupfers. In der Wärme dehnt es sich von 0 bis 100° um $^1/_{524}$ aus und schmilzt bei 916° (nach Deville, bei 954° nach Violle). Bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt sich das Silber. Im geschmolzenen Zustande und bei Luftzutritt löst das Silber Sauerstoffgas, welches erst bei dem Erkalten des Silbers, oft mit Geräusch und unter Umherspritzen von flüssigem Silber, entweicht (Spratzen des Silbers). Enthält das Silber eine geringe Menge Blei oder etwa 1 Proc. Kupfer, so erstarrt es ruhig mit concaver Oberfläche, indem es nach dem Erkalten ein geringeres Volumen einnimmt als im geschmolzenen Zustande. Das Silber wird von schwachen Säuren nicht angegriffen, von Salpetersäure aber schon in der Kälte, von concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen gelöst.

Legirungen des Silbers.

Silberlegirungen. Das Silber bildet mit Blei, Zink, Aluminium, Wismuth, Zinn, Kupfer, Gold u. a. Metallen, Legirungen, von denen die mit Blei für die Gewinnung des Silbers von Wichtigkeit ist. Die wichtigste der Legirungen ist aber die mit Kupfer, weil das reine Silber als zu weich, fast nie, sondern nur mit Kupfer legirt, verarbeitet wird. Diese Legirungen sind härter und klingender als reines Silber.

In Deutschland bezeichnete man früher den Gehalt dieser Legirungen an reinem Silber auf die Weise, dass man die Lothe angibt, welche in der Mark enthalten sind. (Eine Mark = 16 Loth; ein Loth = 18 Grän.) Eine feine Mark = 16 Loth Feinsilber. Eine rauhe oder beschickte Mark enthält Kupfer und Silber in verschiedenen Verhältnissen; 12löthig heisst z. B. Silber, das in der Mark auf 4 Loth Kupfer 12 Loth Silber enthält. In Frankreich und seit 1870 fast allgemein auch in Deutschland bezeichnet man das Feinsilber mit $^{1000}/_{1000}$ und deutet den Feingehalt der Legirungen durch Tausendtheile an. Durch den Münzfuss eines Landes wird der Feingehalt (Korn) und das Gewicht (Schrot) bestimmt und angegeben, wie viel einer gewissen Art Münzstücke aus einer feinen Mark geprägt werden sollen [1]).

1) Alle Silbermünzen, welche bis etwa zum J. 1830 geprägt sind, enthalten mehr oder weniger Gold. Es lohnte sich aber nicht, so lange nur die trockene Scheidung bekannt war, Silber mit unter 3 Grm. Gold in 1 Kilogr. Silber zu scheiden. Seit der Einführung der nassen Scheidung scheidet man sogar noch 0,4 Grm. Gold in 1 Kilogr. Silber mit Nutzen. Man lässt aber das Gold in denjenigen Münzen sitzen, deren Goldgehalt zu gering ist. Für die Herstellung von Silbernitrat ist die Verwendung kleiner Silbermünzen unvortheilhaft. 12 Mark in 50 Pfennigstücken = 66 Grm. brutto im Feingehalte von 0,900 = 59,4 Grm. fein Silber geben 67,574 Grm. salpetersaures Silber. Von feinen Silbergranalien kostet 1 Kilogr. 156 Mark; man erhält somit für 12 M. 76,92 Grm. entsprechend 121,07 Grm. Silbernitrat, d. h. 53,496 Grm. oder 80 Proc. mehr, während die 6 Milligrm. Gold nur 1,68 Pf. werth sind, 1 Kilogr. Gold zu 2800 M. angenommen (vgl. S. 11).

Deutsche Silbermünzen.

Nach dem Deutschen Reichsmünzgesetze vom 4. Dec. 1871 und 9. Juli 1873 ist der Feingehalt der Fünfmarkstücke, Zweimarkstücke, Einmarkstücke und der Fünfzig- und Zwanzig-Pfennigstücke 0,900.

Es enthalten	40 Fünfmarkstücke . .	1 Kilogr. Feinsilber
	100 Zweimarkstücke . .	
	200 Einmarkstücke . .	
	400 Fünfzigpfennigstücke	
	1000 Zwanzigpfennigstücke	

oder es wiegen 180 Mark in Silbermünzen 1 Kilogrm.

Es enthält	1 Fünfmarkstück	25,0 Grm. Silber	und wiegt	27,77 Grm.
	1 Einmarkstück	5 „ „	„ „	5,55 „
	1 Halbmarkstück	2,5 „ „	„ „	2,77 „

Vor der Einführung der Reichsmünzen wurden in Deutschland aus 1 Pfd. Feinsilber 30 Thaler (= 90 Mark) geprägt, nach dem Reichgesetze vom 4. Dec. 1871 aber 100 Mark (= $33^1/_3$ Thlr.). Daher sind die neuen Silbermünzen nach einem um 10 Proc. geringeren Münzfusse ausgeprägt als die seitherigen groben Silbermünzen [1]).

In den Ländern des lateinischen Münzvereins (Frankreich, Italien, Belgien, Griechenland und die Schweiz), welchen sich nach der Revolution von 1868 Spanien und ferner auch Rumänien, angeschlossen haben, prägt man 1 Kilogrm. Silber von 0,900 200 Franken (= $222^2/_9$ Franken aus 1 Kilogrm. Feinsilber); die 1- und 2-Frankenstücke, ebenso auch die 50- und 20-Centimesstücke werden seit 1865 nur zu 0,835 Silbergehalt ausgeprägt. (1 Kilogrm. Silber von 0,900 = 20 Fünffrankenstücken.) In England prägt man aus einem Troy-Pound (= 373,248 Grm.) Silber von 0,925 66 Schilling, aus einem Troy-Pound Feinsilber 71 $^{13}/_{37}$ Schilling.

Silberprobe.

Silberprobe. Um den Feingehalt einer Legirung (vorausgesetzt, dass dieselbe nur aus Silber und Kupfer besteht) kennen zu lernen, wendet man 1) die Probe auf trockenem Wege, die Kupellation, 2) die Probe auf nassem Wege, die Titrirmethode, 3) die hydrostatische Probe an.

Probe auf trockenem Wege.

1) Der eigentlichen Probe auf trockenem Wege oder der Kupellation geht eine annähernde Bestimmung des Feingehaltes der zu untersuchenden Probe voran, die darin besteht, dass man mit der Probe einen Strich auf den Probirstein (Basalt, Kieselschiefer) macht und ebenso mit Probirnadeln, die aus Legirungen derselben Metalle verfertigt und ihrer Zusammensetzung nach bekannt sind. Aus der Aehnlichkeit der Farbe der Striche schliesst man auf die Aehnlichkeit der Legirung; hierbei ist jedoch der Umstand nicht ausser Acht zu lassen, dass die Oberfläche von Silberlegirungen durch Ansieden häufig silberreicher gemacht worden ist. Darauf schmilzt man die Legirung auf einer Kapelle (d. h. einem kleinen Gefässe, das aus $^3/_4$ ausgelaugter Asche von harten Hölzern und $^1/_4$ gebrannten Knochen angefertigt ist) mit Blei zusammen, und zwar mit einer um so grösseren Menge desselben, je geringer der Silbergehalt ist. Zuerst macht man die Kapelle in einer Muffel glühend, bringt dann das Blei hinein und wenn dieses geschmolzen ist, auch die Silberprobe. Kupfer und Blei oxydiren sich und ziehen sich in die poröse Masse der Kapelle. Wenn die Oberfläche des geschmolzenen Silbers oxydfrei erscheint, so ist die Kupellation beendigt. Nach dem Erkalten wird das Silberkorn gewogen und daraus der Feingehalt des Silbers berechnet. Man stellt stets zwei Proben an, die, wenn sie Gültigkeit haben sollen, bis auf $^1/_{1152}$ übereinstimmen müssen.

Probe auf nassem Wege.

2) Die Probe auf nassem Wege oder die Titrirmethode von Gay-Lussac ist leichter auszuführen und bis auf $^1/_{2000} = ^1/_{20}$ Proc. genau. Da man weiss, dass 5,4274 Grm. Kochsalz genau 1 Grm. Silber aus seiner Lösung fällen, so kann man bei Anwendung der gewöhnlichen Titrirapparate einen Schluss auf den Feingehalt der aufgelösten Legirung ziehen. Volhard wendet zum Fällen des Silbers aus der sauren mit etwas Ferrisulfat versetzten Lösung Schwefelcyanammon an. Erst wenn alles Silber als Schwefelcyansilber gefällt ist, wird die rothe Farbe des Schwefelcyaneisens bleibend.

Hydrostatische Probe.

3) Für diejenigen Fälle, in welchen die Silberproben durch Kupellation und durch Titriren nicht zulässig sind, wie z. B. bei dem geprägten Gelde, empfahl K. Karmarsch die hydrostatische Probe, nach welcher durch alleinige Bestimmung des spec. Gewichtes einer Kupfer-Silberlegirung der Feingehalt angegeben wird. Da Kupfer und Silber beim Legiren sich ausdehnen, eine Legirung aber um so dichter wird, je mehr sie dem mechanischen Druck unterworfen war, so liegt darin eine Unsicherheit der Basis der hydrosta-

1) Das Justiren der Münzplättchen geschieht jetzt vielfach durch Elektricität vgl. J. 1881. 130; 1884. 1327; auch E. Schlösser: Die Münztechnik (Hannover 1884).

tischen Silberprobe, welche die Probe nicht für gegossenes und wenig bearbeitetes, sondern nur ausschliesslich für geprägtes Silber anwendbar macht.

Versilbern. Das Ueberziehen von Metallen mit Silber oder das Versilbern kann geschehen 1) durch Plattiren, 2) durch Feuer (Feuerversilberung), 3) auf kaltem, 4) auf nassem und 5) auf galvanischem Wege. Um Kupferblech mit einer Schicht von Silber zu überziehen (Plattiren), bringt man auf die sorgfältig gereinigte Oberfläche des Kupfers eine Auflösung von Silbernitrat, wodurch eine dünne Silberschicht entsteht. Auf diese Schicht bringt man eine Silberplatte, glüht beide und streckt sie dann unter Walzen; Kupferdraht lässt sich schon übersilbern, indem man auf denselben Silberblech legt und ihn dann heiss durch cannellirte Walzen gehen lässt. — Das Versilbern im Feuer geschieht mit Hülfe eines Silberamalgams oder eines Gemenges von 1 Th. gefälltem Silber, 4 Th. Salmiak, 4 Th. Kochsalz, $^1/_4$ Th. Quecksilberchlorid, welches man auf die sorgfältig gereinigte Oberfläche des Metalles aufreibt; aus dem Ueberzuge von Silberamalgam wird das Quecksilber durch Ausglühen entfernt. Zum Versilbern der Knöpfe empfiehlt man einen Teig von 48 Th. Kochsalz, 48 Th. Zinkvitriol, 1 Th. Quecksilberchlorid und 2 Th. Chlorsilber.

durch Plattiren, durch Feuer,

auf kaltem Wege. Behufs Versilberung auf kaltem Wege wird die gereinigte Oberfläche des zu versilbernden Metalles mit einem mit Wasser angefeuchteten Gemenge von gleichen Theilen Chlorsilber, Kochsalz, $^2/_3$ Kreide und 2 Th. Potasche mittels eines Korkes angerieben, bis die gewünschte Silberfarbe zum Vorschein gekommen ist. Nach W. Stein soll man 1 Th. salpetersaures Silber mit 3 Th. Cyankalium zusammenreiben und so viel Wasser hinzusetzen, dass ein dicker Brei entsteht, welchen man mit einem wollenen Lappen rasch und gleichförmig aufreibt. Um Eisen zu versilbern, muss dasselbe erst mit einer Schicht Kupfer überzogen werden.

auf nassem Wege. Bei der auf nassem Wege bewirkten Versilberung oder dem Silbersud wird das zu versilbernde Metall in eine siedend heisse Lösung von gleichen Theilen Weinstein und Kochsalz mit $^1/_4$ Chlorsilber gebracht, bis die Versilberung hinreichend eingetreten ist.

Schwarzfärben des Silbers. Das mitunter gebräuchliche Schwarzfärben von silbernen Gegenständen, das sogenannte Oxydiren oder Galvanisiren des Silbers wird entweder durch Schwefel oder durch Chlor bewirkt; ersterer gibt einen blauschwarzen, letzterer einen braunen Ton. Die Färbung durch Schwefel wird durch Eintauchen des Gegenstandes in Schwefelkaliumlösung, die durch Chlor durch Eintauchen in eine Lösung von Kupfervitriol und Salmiak hervorgebracht.

Gold.

Gold, Vorkommen und Gewinnung desselben. Das Gold findet sich fast nur gediegen und zwar als Berggold auf seiner ursprünglichen Lagerstätte, vorwiegend auf Quarzgängen, seltener auf Lagern, vorzüglich in Gesellschaft von Quarz, Schwefelkies und Brauneisenstein; dann secundär als Seifen- oder Waschgold (Goldsand), als Staub oder in Körnern, Blättchen und abgerundeten Stücken im Sande der Flüsse [1]) und im Seifengebirge, dem von Flüssen aufgeschwemmten lockeren Lande, dessen Hauptmasse aus Thon und Quarzsand besteht, zwischen welchen Glimmerblättchen, Gerölle von Syenit, Chloritschiefer, Körner von Chromeisen und Magneteisen, Spinell, Granat u. s. w. sich befinden. Im gediegenen Zustande enthält es stets mehr oder weniger Silber, so das Elektrum, das Palladgold u. s. w. Nach neueren Analysen enthielt Gediegengold aus

	Siebenbürgen	Südamerika	Sibirien	Californien	I. Australien	II. Australien
Gold	64,77	88,04	86,50	90,60	99,2	95,7
Silber	35,23	11,96	13,20	10,06	0,43	3,9
Eisen und andere Metalle	—	—	0,30	0,34	0,28	0,2

Ausserdem trifft man das Gold häufig im gediegenen Tellur und Tellursilber, zuweilen im Rothgültigerz, in Schwefelkies, Kupferkies, im Antimonglanz, in der Zinkblende, dem Arsenkies (z. B. dem von Reichenstein in Oberschlesien) und Bleiglanz.

1) Auch im Sande des Ober-Rheins (von Basel bis Speyer und Ludwigshafen) findet sich Gold („Rheingold"). Die vor einigen Decennien (unter König Ludwig I.) in München aus solchem Golde geprägten Dukaten trugen die stolze Inschrift: „*Sic fulgurant littora Rheni*" !

Ungarn, der Ural, Süd- und Nordamerika (Mexiko, Brasilien, Peru, Californien, Nevada, Arizona, Montana, Utah, Colorado, Britisch-Columbien, Neu-Schottland), Australien (Neu-Süd-Wales, Queensland, Westaustralien, Südaustralien, Victoria, Neu-Seeland und Tasmanien), Afrika (Natal und Transvaal) liefern die grösste Menge des Goldes (s. S. 102). Deutschland lieferte 1882 376 Kilogr. Gold in Werthe von 1051000 Mark; die jährliche Gesammtproduktion an Gold wird auf 900 Millionen Mark geschätzt.

Gewinnung des Goldes aus dem Goldsande durch Waschen.

Die Gewinnung des Goldes[1]) richtet sich nach der Art des Vorkommens. Die grösste Menge des Goldes wird aus dem Goldsande oder verwitterten goldhaltigen Felsarten, den Goldseifen (*gravel deposits*) durch Auswaschen gewonnen. Man nimmt das Waschen in hölzernen Näpfen oder in Kürbisflaschen vor, die mit dem goldhaltigen Sand angefüllt sind; man schüttelt diesen Sand so lange mit Wasser, bis die grösste Menge fortgewaschen ist. In anderen Distrikten, so z. B. am mittleren Westabhange der Sierra Nevada im Staate Californien, geschieht das Losspülen der Goldalluvionen mit Hülfe starker Wasserstrahlen und Einleiten des Schlamm-, Sand- und Geröllestromes in lange Gefluthen (*sluice boxes*), in denen die Goldtheilchen zu Boden sinken und sich mit dem daselbst befindlichen Quecksilber vereinigen. An anderen Orten geschieht das Waschen ohne Quecksilber in Wiegen auf schiefgestellten Tafeln, Wasch- oder Schlämmherden. Das so erhaltene Gold ist nicht rein, sondern mit Körnern von Titaneisen, Magneteisen u. s. w. gemengt.

Durch Quecksilber.

Die Ausziehung des Goldes aus dem Goldsande durch Quecksilber wird in sogenannten Quick- oder Goldmühlen vorgenommen, in welchen der durch Wasser aufgeschwemmte Sand in vielfache Berührung mit dem Quecksilber kommt. Durch Zusatz von etwas Natrium zum Quecksilber (Natriumamalgamation) wird nach den Versuchen von H. Wurtz die Extraction des Goldes erleichtert und vervollständigt. Neuerdings ist mehrfach vorgeschlagen die Amalgamation durch Elektricität zu befördern (J. 1884. 210). Das erhaltene Goldquecksilber wird durch Pressen in Beuteln von Leder, Barchent oder Zwillich vom überschüssigen Quecksilber befreit und das zurückbleibende Amalgam in eisernen Retorten oder Glockenöfen geglüht.

Anwendung amalgamirter Kupferplatten.

Durch die neuerdings in den Weststaaten der Union fast allgemein gewordene Anwendung von amalgamirten Kupferplatten hinter dem Zerkleinerungsapparat (meist Stampfmühlen, in welche zugleich Quecksilber gebracht wird), ist die Goldgewinnung sehr vereinfacht und wohlfeiler geworden. Die Platten sind durch die ganze Länge des Pochtroges in schräger Stellung eingesetzt, und zwar so, dass das Pochgut möglichst oft dagegen gespritzt wird. Bei dieser vielfachen Berührung bleibt das im Pochtrog gebildete Amalgam und ausser diesem auch freies Gold, auf den amalgamirten Platten haften. Von Zeit zu Zeit werden die Bleche herausgenommen und abgekratzt. Vor dem Wiedereinsetzen wird frisches Quecksilber auf die Platten gebracht.

Durch Verschmelzen.

Am vollständigsten wird das Gold aus dem Goldsande durch Ausschmelzen gewonnen. Man verschmilzt den Goldsand in Eisenhohöfen mit Flussmitteln auf goldhaltiges Roheisen und scheidet daraus das Gold mittels Schwefelsäure ab.

Aus eingesprengtem Golde.

Befindet sich Gold eingesprengt in Kupfer- und Bleierzen, so behandelt man diese Erze auf gewöhnliche Weise, d. h. man röstet sie und wäscht sie aus. Bei goldreichen Erzen wendet man die Amalgamation an. In anderen Fällen wendet man die Eintränkungsarbeit an, welche darin besteht, dass man die goldhaltigen Schwefelmetalle röstet und schmilzt. Den erhaltenen Rohstein, in welchem sich das Gold angesammelt befindet, röstet man abermals, schmilzt ihn nach dem Rösten mit Bleiglätte zusammen, welche das in dem Rohstein enthaltene Gold in sich aufnimmt und von letzterem durch Abtreiben auf dem Treibherde geschieden wird.

Extraction des Goldes aus armen güldischen Erzen.

Arme güldische Erze werden mit Chlorwasser ausgezogen. In den Vereinigten Staaten wendet man zur Goldchloration mit Asphalt überzogene hölzerne Bottiche, mit durchlöcherten doppelten Boden, unter welchen auf der einen Seite das Chlor tritt, während auf der anderen durch einen mit Stöpsel versehenen Schlauch beim Laugen die Flüssigkeit abgelassen werden kann. Auf den Boden kommt ein Quarzfilter, darauf wird etwa 15 Centim. hoch Erz gesiebt, dieses mit Zeug überdeckt, dann der hölzerne Deckel aufgesetzt und durch denselben Wasser zur Vertheilung auf das Zeug gelassen, während durch eine andere Oeffnung im

1) J. 1881. 92; 1882. 157 u. 164; 1883. 191; 1884. 209.

Deckel unabsorbirtes Chlor entweicht. Das gelöste Gold ($AuCl_3$) wird mit Eisenvitriol oder neuerdings auch mit Holzkohle gefällt.

Goldscheidung. Das nach vorstehenden Methoden erhaltene Gold enthält kleine Beimischungen von anderen Metallen und stets Silber. Die Abscheidung des Goldes kann geschehen:

1) durch Schwefelantimon (Sb_2S_3); 2) durch Schwefel und Bleiglätte; 3) durch Chlor; 4) die Scheidung in die Quart (Quartation); und 5) die Goldscheidung durch Schwefelsäure (Affinirung).

Durch Schwefelantimon. 1) Bei der Goldscheidung durch Schwefelantimon wird die Goldlegirung (Gold, Silber, Kupfer u. a.), welche mindestens 60 Proc. Gold enthält, in einem Graphittiegel bis zum Schmelzen erhitzt und dann gepulvertes Schwefelantimon eingetragen. Die geschmolzene Masse wird in eine mit Oel ausgestrichene gusseiserne Form gegossen. Nach dem Erkalten findet man die Masse in zwei Schichten gesondert, von denen die obere, das Plachmal (Plagma) aus Schwefelsilber, Schwefelkupfer und Schwefelantimon, die untere aus dem König (dem Antimongold) besteht. Letzteres wird geglüht und das zurückbleibende Gold mit Borax, Salpeter und Glaspulver zusammengeschmolzen.

Durch Schwefel. 2) Die Goldscheidung durch Schwefel und Bleiglätte (Scheidung durch Guss und Fluss, Pfannenschmied'scher Process) bezweckt nicht die vollständige Trennung des Goldes von seinem Legirungsmetall (Silber, Kupfer), sondern nur das Concentriren in einer geringeren Menge Silber, als in der ursprünglichen. Die Goldscheidung durch Schwefel ist demnach eine Concentrationsarbeit, eine Vorbereitungsarbeit für die Scheidung auf nassem Wege, besonders für die Scheidung durch die Quart. Die Absicht bei dieser Scheidung ist demnach nur die Ersparung an Salpetersäure. Es wird die granulirte goldhaltige Legirung mit $^1/_7$ Th. befeuchteten Schwefelpulvers in einen glühenden Graphittiegel eingetragen und mit Kohlenpulver bedeckt. Der Tiegel wird 2 bis $2^1/_2$ Stunden in einer schwachen Glühhitze erhalten und dann bis zum Schmelzen erhitzt. Enthielt die Legirung grössere Mengen Gold, so sondert sich jetzt ein goldreiches Silber ab, während nur eine sehr kleine Menge des Goldes in dem Plachmal zurückbleibt. War die Legirung dagegen sehr arm an Gold, so findet eine derartige Absonderung entweder gar nicht oder doch nur unvollständig statt. Um diese zu bewirken, streut man auf die geschmolzene Masse Bleiglätte, deren Sauerstoff einen Theil des Schwefelsilbers zu Schwefligsäure verbrennt, während das freigewordene Silber mit dem grössten Theil des Goldes ausfällt.

Durch Cementation. 3) Zur Goldscheidung durch Chlor wird nach der älteren Methode die goldhaltige Legirung in feinen Granalien oder in Gestalt dünner Bleche mit sog. Cementpulver (aus 4 Th. Ziegelmehl, 1 Th. Kochsalz und 1 Th. geglühtem Eisenvitriol bestehend) in einem Tiegel (der Cementirbüchse) geschichtet und derselbe einer allmählich gesteigerten, mehrstündigen Hitze ausgesetzt. Durch Einwirkung des Eisenvitriols auf Kochsalz entwickelt sich Chlor, welches das Silber in Chlorsilber umwandelt, das Gold aber nicht angreift. Das Chlorsilber wird von dem Ziegelmehl aufgesogen. Nach dem Erkalten kocht man die Masse mit Wasser aus, um die Goldgranalien und Bleche zu gewinnen.

Miller's Verfahren. β) In neuerer Zeit (1869) hat F. B. Miller (in Sydney) auf die Eigenschaft des Chlorgases auf Gold bei höherer Temperatur nicht einzuwirken, Silber, Kupfer und andere Metalle dagegen in Chlormetalle überzuführen, ein neues Verfahren der Goldscheidung gegründet, welches in den Münzen zu Sydney, Philadelphia und in London mit Erfolg eingeführt ist. Man leitet in das geschmolzene Metall durch eine enge und bewegliche Thonröhre Chlorgas; das Chlor verbindet sich mit dem in der Legirung enthaltenen Silber zu Chlorsilber, welches an die Oberfläche des geschmolzenen Goldes tritt, während letzteres unter der Chlorsilberdecke vollständig entsilbert zurückbleibt. Anstatt des Chlorgases kann man hierbei auch Brom anwenden.

Scheidung in die Quart. 4) Die Scheidung auf nassem Wege oder die Scheidung in die Quart oder die Quartation hat davon ihren Namen, dass man früher annahm, dass, wenn man die Scheidung des Goldes vom Silber auf nassem Wege vornehmen wolle, der Silbergehalt das Dreifache des Goldgehaltes betragen müsse. Pettenkofer hat aber gezeigt, dass die doppelte Menge von Silber hinreichend sei, um durch gehörig concentrirte Salpetersäure, durch hinreichendes Kochen aus einer Legirung von Gold und Silber letzteres aufzulösen. Man schmilzt bei dieser Scheidung die Legirung mit der erforderlichen Menge Silber zusammen, granulirt das Metallgemisch und übergiesst es in einem Platinkessel mit vollkommen chlorfreier Salpetersäure von 1,320 spec. Gewicht. Silber wird gelöst, während Gold zurückbleibt. Das Gold wird in einem Tiegel mit Borax und Salpeter umgeschmolzen. Aus der Lösung fällt man das Silber mittels Kupfer oder Zink.

Goldscheidung durch Schwefelsäure.

5) Die Goldscheidung durch Schwefelsäure oder die Affinirung empfiehlt sich vor der Quartation mittels Salpetersäure durch grössere Einfachheit und Wohlfeilheit. Am vortheilhaftesten soll nach Pettenkofer die Scheidung mit einer Legirung vor sich gehen, die in 16 Th. nicht viel mehr als 4 und nicht viel weniger als 3 Th. Gold, das übrige Silber und Kupfer enthält. Die zur Scheidung angewendete Schwefelsäure muss ein spec. Gewicht von 1,848 haben. Man übergiesst in dem Gefässe die Legirung mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, bis nach 12 Stunden die Lösung des Silbers und Kupfers vollständig vor sich gegangen ist ($AuAg_2Cu + 4H_2SO_4 = Au + Ag_2SO_4 + CuSO_4 + 2SO_2 + 4H_2O$). Wenn alles Silber und Kupfer in Sulfat umgewandelt worden ist, wird die Lösung in eine Bleipfanne abgegossen, das darin zu einem Krystallbrei erstarrte Silbersulfat wird mit einem eisernen Spaten ausgestochen und in bleierne, mit heissem Wasser gefüllte Fällpfannen gethan. Das Ausfällen des Silbers geschieht durch Kupferblechstreifen. Die entstehende Lösung von Kupfersulfat wird, nachdem die freie Schwefelsäure durch Kupferoxyd möglichst vollständig neutralisirt worden ist, auf Kupfersulfat verarbeitet. Das ungelöst zurückbleibende Gold wird durch Kochen mit Natriumcarbonat und Behandlung mit Salpetersäure von beigemengtem Eisenoxyd, Schwefelkupfer und Bleisulfat befreit, getrocknet und mit etwas Salpeter umgeschmolzen. Die Anwendung dieser Scheidungsart hat es möglich gemacht, kupferhaltiges Silber mit einem Goldgehalte von $^1/_{12}$ bis $^1/_{10}$ Proc., den man in älteren Silbermünzen findet (s. S. 103), zu affiniren. Nach Pettenkofer's Untersuchungen (1848) enthält das auf diese Weise erhaltene Gold noch etwas Silber und Platin (97,0 Th. Gold, 2,8 Th. Silber und 0,2 Th. Platin), von welchen Metallen es durch Umschmelzen mit Salpeter und Natriumbisulfat befreit wird.

Nach Gutzkow's Vorschlag werden in der Münze von St. Francisco verarbeitet: Goldbarren aus Californien, welche man so stellt, dass sie 2 Th. Gold und 3 Th. Silber enthalten, und dann granulirt, ferner Silber in Barren von Comstock mit 2 bis 10 Proc. Gold, welches ohne Granulirung direkt aufgelöst wird, und schliesslich Silber in Ziegelform mit beträchtlichem Kupfergehalt von der Amalgamation der Abgänge und aus Gruben Nevadas, welches mit so viel Feinsilber zusammengeschmolzen wird, dass der Kupfergehalt auf 12 bis 8 Proc. herabgeht. Zur Auflösung der Legirungen dienen 66 Centim. weite und 45 Centim. tiefe Kessel aus Gusseisen, welches durch einen Gehalt von 2 bis 4 Proc. Phosphor gegen Säure widerstandsfähiger wird. Sie fassen 100 bis 150 Kilogrm. Beschickung, welche durch eine mit Deckel verschliessbare Oeffnung des Hutes eingetragen wird. Die beim Auflösen entwickelten Gase und Dämpfe gelangen durch ein Bleirohr in eine mit Bleiplatten ausgekleidete Kammer, von hier durch einen Thurm in einen hohen Schornstein. Die eingefüllte 66° Schwefelsäure wird zum Sieden erhitzt und die Legirung eingetragen. Die über dem ungelösten Golde stehende heisse Lösung wird dann in einen eisernen, tiefen Behälter durch ein eisernes Rohr in darin befindliche 110° heisse Schwefelsäure von 58° B. abgehebert, von welcher 1 Kubikmeter für je 200 Kilogrm. behandelte Legirung erforderlich ist und welche als Mutterlauge von der Krystallisation des Silbersulfates erhalten wird. Beim Abkühlen der Flüssigkeit krystallisirt Silbersulfat aus, Kupfersulfat bleibt in Lösung. Auf die Silbersulfatkrystalle wird eine heisse gesättigte neutrale Eisenvitriollösung geleitet, welche zuerst Kupfersulfat löst, dann das Silbersulfat reducirt, die freie Säure aufnimmt und anfangs als blaue, dann als braune Flüssigkeit abfliesst, bis eine grüne Farbe das Ende der Reduction anzeigt. Die blaue kupferhaltige Flüssigkeit wird von der braunen getrennt aufgefangen; in letzterer befinden sich etwa noch 2,5 Proc. Silber gelöst. Die Reduction ist in 3 bis 4 Stunden beendigt. Die Eisenoxydlösung wird durch Behandeln mit Eisenabfällen wieder in Oxydulsalz verwandelt (J. 1882. 164).

Chemisch reines Gold.

Um chemisch reines Gold zu erhalten, löst man Gold in Königswasser auf, dampft die durch Filtriren von Chlorsilber u. dgl. getrennte Lösung zur Trockne, löst das zurückbleibende Goldchlorid in Wasser und fällt das Gold daraus durch Eisenvitriollösung: $2AuCl_3 + 6FeSO_4 = 2Au + 2Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6$.

Eigenschaften des Goldes.

Die Farbe des Goldes ist gelb, aber schon höchst geringe Mengen anderer Metalle können die goldgelbe Farbe dieses Metalls ändern. Durch Poliren nimmt es hohen Glanz an. An Härte übertrifft es nur wenig das Blei, dagegen ist es das geschmeidigste aller Metalle. Neben der Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit besitzt das Gold grosse absolute Festigkeit, welche jener des Silbers fast gleich kommt. Die Elasticität ist unbedeutend, daher es auch wenig Klang besitzt. Das Volumengewicht des Goldes geht von 19,25 im gegossenen und nicht ausgestreckten Zustande bis 19,55, selbst bis zu 19,6, wenn es durch Bearbeitung verdichtet worden ist. Gold dehnt sich beim Erwärmen von 0 bis 100° um $^1/_{682}$ aus, schmilzt bei 1037° (nach Deville, bei 1075° nach Erhard) und zieht sich nach dem Guss in den Formen stark zusammen, woraus hervorgeht, dass es im geschmolzenen Zustande beträchtlich ausgedehnt worden sein muss. Schmelzendes Gold leuchtet mit meergrüner Farbe. Die Eigenschaft des Goldes, an der Luft, in schwefelwasserstoffhaltigen Gasen, im Wasser und bei der

Berührung mit allen Säuren, mit Ausnahme des Königswassers, unverändert zu bleiben, erhöht den Werth des Goldes beträchtlich. Nach Versuchen von Hatchett vermindern schon sehr kleine Mengen von Blei, Antimon und Wismuth die Dehnbarkeit des Goldes; die übrigen technisch wichtigen Metalle folgen bezüglich ihres Einflusses auf die Dehnbarkeit in nachstehender Reihe: Arsen, Zink, Nickel, Zinn, Platin, Kupfer und Silber, so dass in der That nur zwei Metalle, Kupfer und Silber, existiren, welche mit dem Golde legirt werden können, um ihm mehr Härte zu ertheilen, ohne seine Dehnbarkeit merklich zu beeinträchtigen. Unter allen Metallen hat das Gold die grösste Verbindungsfähigkeit mit dem Quecksilber. Das zu dünnen Blättern ausgeschlagene Gold lässt das Licht, je nach dem Grade seiner Ausplattung, bald mit blauer, bald mit grüner Farbe durchfallen.

Legirungen des Goldes.

Goldlegirungen. Feines Gold wird seiner Weichheit wegen nicht verarbeitet, es wird nur zum Blattgold und zum Malen und zum Decoriren von Glas oder Porzellan angewendet[1]). Das verarbeitete Gold ist stets mit Kupfer oder mit Silber legirt. Man berechnete früher die Goldlegirungen nach Karat und Grän; man theilte die Mark = $^1/_2$ Pfund in 24 Karate, den Karat in 12 Grän. Unter 18karätigem Golde verstand man solches, das auf die Mark 18 Karat Gold und 6 Karat Kupfer oder Silber enthält. Die Kupferlegirung wird die rothe Karatirung, die Silberlegirung die weisse Karatirung genannt; eine Legirung mit beiden Metallen heisst gemischte Karatirung. Diese verschiedenen Legirungen werden behufs der Verarbeitung zu Goldarbeiten, nach gesetzlichen Bestimmungen dargestellt. So verarbeitet man in Frankreich 18,20- und 22karätiges, in Deutschland 8,14- und 18karätiges Gold. Zu leichteren Waaren verarbeitet man oft auch 6karätiges (Joujou-Gold), oder noch schlechteres, wobei dem äusseren Ansehen durch Vergoldung nachgeholfen werden muss. Die österreichischen Ducaten haben einen Feingehalt von 23 Karat 9 Grän, die holländischen von 23 Karat 6 bis 6,9 Grän, die englischen Victoria's 22 Karat (in 1000 Th. 916,66 Th. Gold und 83,34 Th. Kupfer), die Zwanzigfrankenstücke (6,451 Grm. zu $^{900}/_{1000}$ Feingehalt) 21 Karat $7^1/_5$ Grän.

Seit der Entstehung des deutschen Reiches und der Einführung der Mark als Münzeinheit (gleichgesetzt einem Gewichte feinen Goldes von 0,3585 Grm.) prägt man (seit 1871) deutsche Reichsgoldmünzen und zwar Doppelkronen (zu 20 Mark), Kronen (zu 10 Mark) und halbe Kronen (zu 5 Mark). Nach den Reichsgesetzen vom 4. December 1871 und 9. Juli 1873 werden aus einem Kilogramm feinen Goldes 139,5 Zwanzigmarkstücke oder 279 Zehnmarkstücke oder 558 Fünfmarkstücke ausgebracht. Das Mischungsverhältniss dieser Goldmünzen (von 17,2 spec. Gew.) ist auf 900 Gold und 100 Kupfer festgestellt. Es wiegen demnach 10 Mark 3,982 Grm. (= 3,585 Grm. Gold und 0,397 Grm. Kupfer).

Färben des Goldes.

Alle Goldlegirungen zeigen nach dem Poliren eine Farbe, welche von der des reinen Goldes verschieden ist; sie erscheinen röthlichweiss oder blassgelb. Um diesen Legirungen nun die hochgoldgelbe Farbe des Goldes zu ertheilen, pflegt man sie durch Kochen in einer Flüssigkeit (Goldfarbe), aus Kochsalz, Salpeter und Salzsäure bestehend, zu färben. Die Wirkung der Goldfarbe beruht auf ihrer Eigenschaft, durch das aus ihr sich entwickelnde Chlor aus dem vergoldeten Gegenstand etwas Gold aufzulösen und es sodann als ein dünnes Häutchen reinen Goldes auf der Oberfläche wieder abzusetzen. Der Zweck des Färbens kann eben so gut durch eine schwache galvanische Vergoldung erreicht werden.

Goldprobe.

Um den Feingehalt einer Goldlegirung zu ermitteln, bedienen sich die Goldarbeiter des Probirsteines und der Probirnadeln (vgl. Seite 104), und behandeln den Strich mit verdünntem Königswasser, um aus dem Verschwinden oder Unverändertbleiben einen Schluss auf den Goldgehalt zu ziehen. Wie sich von selbst versteht, kann diese Methode nur annähernde Resultate geben; man hat ferner dabei zu berücksichtigen, dass die Oberfläche der zu prüfenden Legirung durch Färben und Ansieden häufig goldreicher gemacht worden ist, dass also, bei Bijouteriearbeiten namentlich, die ersten Striche auf dem Probirsteine nicht entscheiden. — Am besten nimmt man die Goldprobe durch Kupellation vor. Zu diesem Zwecke schmilzt man das goldhaltige Korn, je nach seiner Farbe, mit dem dreifachen, doppelten oder gleichen Gewichte an Silber und mit ungefähr der zehnfachen Menge an Blei zusammen, und treibt dann ab. Nach dem Abtreiben plattet man das silberhaltige Korn aus und digerirt das Blech mit Salpetersäure, das zurückbleibende Gold wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Vergolden.

Das Vergolden geschieht entweder durch Blattgold, durch Plattiren auf kaltem Wege, auf nassem Wege, durch die Feuervergoldung oder auf galvanischem Wege.

1) Das Gold wird zur Verzierung von Thonwaaren in grösserer Menge verbraucht, als man sich vorstellen mag. Im Jahre 1869 wurden in England allein (hauptsächlich in den Töpfereien Staffordshire's) für diesen Zweck nahezu für 1 050 000 bis 1 200 000 Mark Gold verbraucht.

Vergolden durch Blattgold. Mit Blattgold (geschlagenem Gold) vergoldet man Holz, Stein, Steinpappe, Gusseisen und dergl. Das zu diesem Zwecke angewendete Blattgold wird dargestellt, indem man feines Gold zuerst in Stangen (Zaine) ausgiesst, diese dann zu Platten ausschlägt und durch Walzen in Bleche verwandelt. Zwanzig Ducaten geben Goldblech von 16 Meter Länge und 3 Centimeter Breite, welche man in Stückchen (Quartiere) von 3 Centimeter Länge schneidet. Diese Bleche werden zuerst zwischen Pergamentblättern (Pergamentform), darauf zwischen Goldschlägerhäutchen, der äusseren feinen Haut vom Blinddarme des Rindes (Hautform) geschlagen. Die fertigen Goldplättchen werden in kleine Bücher aus sehr glattem Papier eingelegt, das mit etwas Bolus oder Röthel bestrichen ist, um das Anhaften des Goldes zu verhindern. Der Abfall (Schawine, Krätze) dient zur Darstellung der (ächten) Goldbronze (Muschelgold, Malergold). Die mit Blattgold zu vergoldenden Gegenstände werden zuerst mit einem Gemenge von Bleiweiss und Firniss oder Leim und Kreide überstrichen und dann mit Blattgold bedeckt. Eiserne und stählerne Gegenstände, wie Säbelklingen, Gewehrläufe, werden zuerst mit Salpetersäure behandelt, dann erhitzt, bis sie blau anlaufen und mit Blattgold überdeckt.

Die Plattirung (von Messing, Aluminiumbronze und anderen Legirungen) mit Gold wird auf die Weise ausgeführt, dass man Messingblech mit Goldblech belegt durch ein Walzwerk gehen lässt. Das so erhaltene goldplattirte Blech dient hauptsächlich zur Herstellung des Talmischmuckes.

Auf kaltem Wege. Auf kaltem Wege vergoldet man, indem man feines Gold in Königswasser löst, in diese Goldlösung Leinwandläppchen taucht, dieselben trocknet und dann zu Zunder verbrennt. Die Asche (Goldzunder) enthält fein zertheiltes Gold und Kohle, das man vermittels eines in Salzwasser getauchten Korkes auf die vorher gereinigte und polirte Oberfläche des zu vergoldenden Kupfers, Messings oder Silbers aufreibt. Die Vergoldung auf nassem Wege geschieht, indem man die Gegenstände in eine verdünnte Goldchloridlösung oder in ein siedend heisses Gemenge von verdünnter Goldchloridlösung mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium oder Kalium taucht. Eisen und Stahl, die auf diese Weise vergoldet werden sollen, werden zuerst mit einer Kupfervitriollösung verkupfert. Eisen und Stahl lassen sich auch dadurch auf nassem Wege vergolden, dass man die Gegenstände zuerst mit Salpetersäure ätzt und dann mit einer Lösung von Goldchlorid in Aether bestreicht und erhitzt. Als Bad zum Vergolden auf nassem Wege ist auch in der neueren Zeit eine Lösung von Goldchlorid in pyrophosphorsaurem Natrium empfohlen worden. Die Gegenstände sollen sich fast augenblicklich vergolden (vgl. S. 122).

Auf nassem Wege.

Feuervergoldung. Die Feuervergoldung, besonders bei Gegenständen von Bronze, Messing und Silber angewendet, geht auf dieselbe Weise wie die entsprechende Feuerversilberung vor sich, indem man auf die zu vergoldende Fläche mit Hülfe einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure ein Goldamalgam aufträgt und den Gegenstand behufs des Abdampfens des Quecksilbers erhitzt, wobei das Gold als dünne Schicht auf dem Gegenstande zurückbleibt. Das hier angewendete Goldamalgam besteht aus 2 Th. Gold und 1 Th. Quecksilber. Man ertheilt der Vergoldung entweder durch Poliren ein glänzendes Ansehen oder man mattirt sie. Letzteres geschieht, indem man den zu mattirenden Gegenstand mit einem geschmolzenen Gemenge von Salpeter, Alaun und Kochsalz erhitzt und ihn sodann in kaltes Wasser taucht. Auch stellenweise lässt sich das Mattiren ausführen, indem man die später zu polirenden Stellen mit einem Gemenge von Kreide, Zucker und Gummi bedeckt (aufspart) und das Mattiren auf die nicht bedeckten Theile ausführt. Das Mattiren gründet sich darauf, dass aus dem schmelzenden Salzgemenge sich Chlorgas entwickelt, welches das Gold ätzt und dadurch matt macht. Soll die Vergoldung die röthliche Färbung der Kupferkaratirung besitzen, so taucht man die Bronze nach dem Verrauchen des Quecksilbers in geschmolzenes Glühwachs oder Vergolderwachs (ein Gemenge von Wachs, Bolus, Grünspan und Alaun) und lässt das Wachs über Kohlenfeuer abbrennen. Hierbei wird das Kupferoxyd des Grünspans zu Kupfer reducirt, das sich mit dem Golde zu rother Karatirung verbindet. Stahl und Eisen werden vorher verkupfert. Um bei der Feuervergoldung die Anwendung des gesundheitsschädlichen Quickwassers (salpetersaure Quecksilberlösung) und das umständliche Auftragen des Amalgam zu vermeiden, bringt Masselotte die zu vergoldenden Stücke in ein basisches Bad eines Quecksilbersalzes, verbindet sie mit der Kathode einer galvanischen Batterie und lässt den Strom durchgehen, bis die Stücke vollständig mit Quecksilber überzogen sind, vergoldet (bez. versilbert) sie dann in einem sehr reichen Bad und bringt sie dann nochmals in das erste Bad, wo sie bei Durchleitung des Stromes mit einer zweiten Quecksilberschicht bedeckt werden. Zuletzt lässt man die Stücke in einem Ofen mit verschliessbarer Glaswand abrauchen. Man erhält so eine sehr schöne und solide Vergoldung. W. Kirchmann will das Verfahren der Feuervergoldung dadurch vereinfachen, dass er den zu vergoldenden Gegenstand mit Natriumamalgam einreibt, concentrirte Goldchloridlösung auf die amalgamirte Fläche aufträgt und das Quecksilber durch

Erhitzen verjagt. Nach H. Struve besteht die bei der Feuervergoldung zurückbleibende Schicht nicht aus reinem Gold, sondern aus einem quecksilberarmen Goldamalgam (mit 13,3 bis 16,9 Proc. Quecksilber).

Talmigold. Talmigold (von dem Pariser Fabrikanten Tallois zuerst in den Handel gebracht) ist die Bezeichnung für eine gelbe Kupferlegirung, welche als Blech oder Draht mit Gold plattirt und dann weiter verarbeitet wird. Das Material für die Anfertigung der Talmigoldwaaren wird erhalten durch Auswalzen von mit Gold plattirten Kupfer-, Tomback- oder Messingplatten zu Blech oder durch Ausziehen desselben zu Draht. Den vergoldeten Draht biegt man zu Kettengliedern oder drückt in das Blech Verzierungen, wie man sie zu Brochen, Ohrgehängen u. dgl. findet. Bei vielen Gegenständen aus Talmigold findet man die Ersparniss beobachtet, dass nur der dem Auge zur Schau gestellte Theil vergoldet, der andere dagegen unbelegt geblieben ist.

Aluminium.

Das Aluminium (Alumium, Thonerdemetall), in Form von Thonerde (Aluminiumoxyd) zu den verbreitetsten Körpern auf der Erdoberfläche gehörend, wurde im Jahre 1827 von Wöhler in Göttingen entdeckt und durch Reduction von Chloraluminium mittels Kalium dargestellt. H. Deville (in Paris) beschäftigte sich seit 1853 mit der Gewinnung des Aluminiums und fand, dass es weit weniger leicht Sauerstoff aufnehme, als man bis dahin geglaubt hatte, dass es auch beim Schmelzen und Giessen sich nicht oxydire, in siedendem Wasser blank bleibe und durch verdünnte Säuren nicht angegriffen werde. H. Deville's Mittheilung veranlasste durch die in seinen Veröffentlichungen (1854—56) ausgesprochene Hoffnung, das in der Natur so überaus verbreitete Aluminium werde grosse technische Wichtigkeit erlangen, dass auf Rechnung des Kaisers Napoleon III. dieses Metall in Javelle bei Paris fabrikmässig dargestellt wurde.

Gewinnung[1]. Das Aluminium wird durch Zersetzen von Chloraluminium-Chlornatrium mittels Natrium dargestellt. Das Natrium wird durch Glühen eines Gemenges von 100 Th. calcinirter Soda, 15 Th. Kreide und 45 Th. Steinkohle erhalten; hierzu ist nicht einmal die zur Zinkgewinnung nöthige Temperatur erforderlich. Das Chloraluminium wird hergestellt, indem ein geglühtes Gemenge von reiner Thonerde, durch Glühen von Ammoniakalaun oder besser aus dem Bauxit dargestellt, mit Kochsalz und mit Steinkohlentheer gemengt, in einer eisernen Gasretorte bei gelindem Glühen mit Chlorgas behandelt wird, wobei die Kohle mit dem Sauerstoff der Thonerde zu Kohlenoxyd, das Aluminium mit dem Chlor und dem Chlornatrium zusammentritt, sich als Chloraluminium-Chlornatrium verflüchtigt und in einer gemauerten, im Innern mit Fayence ausgekleideten Kammer verdichtet wird. Hier ist eine Verunreinigung des Chloraluminiums mit Eisenchlorid nicht zu vermeiden, weshalb denn auch das Pariser Aluminium immer eisenhaltig ist. Aus dem Chloraluminium-Chlornatrium wird das Aluminium dadurch ausgeschieden, dass man es in Dampfform oder besser auf der Sohle eines Flammenofens mit Natrium zusammenbringt, wobei freies Aluminium und eine aus Chloraluminium-Chlornatrium und überschüssigem Chlornatrium bestehende wenig flüchtige Salzmasse sich bildet, welche das metallische Aluminium umschliesst. H. Rose in Berlin wandte zu seinen Versuchen nicht das künstlich dargestellte Chloraluminium, sondern Kroylith, $Al_2Na_6F_{12}$, an. Indem man den Kryolit in der Hitze mit Natrium behandelt, bildet sich Aluminium und Fluornatrium, welches letztere durch Behandeln mit Aetzkalk in Aetznatron und Fluorcalcium übergeführt wird. In Salindres werden jährlich 2400 Kilogr. Aluminium hergestellt. Das Chloraluminium-Chlornatrium wird durch Destillation eines Gemenges von Thonerde, Kohle und Seesalz aus stehenden Retorten im Chlorstrome hergestellt. Das überdestillirte Doppelsalz wird mit Natrium unter Zusatz von Kryolith als Flussmittel in einem kleinen Flammenofen zusammengeschmolzen.

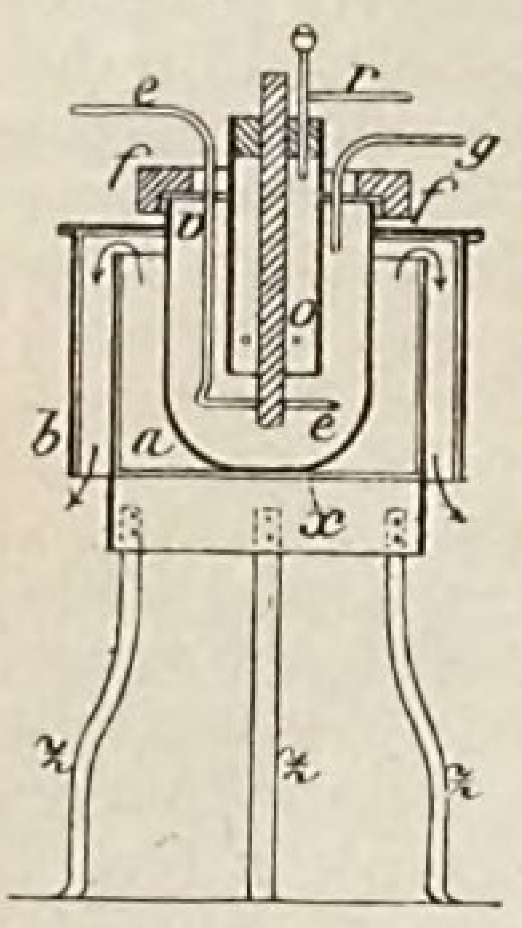
Zur Herstellung von reinem Aluminium hat Mallet käufliches Aluminium, welches 96,89 Proc. Aluminium, 1,84 Proc. Eisen und 1,27 Proc. Silicium enthielt, mit Brom behandelt, das Bromid wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen und dann in einem aus Thonerde mit Natriumaluminat hergestellten Tiegel mittels Natrium reducirt. Das durch wiederholtes Umschmelzen mittels Löthrohr auf Aluminiumblech vollkommen rein erhaltene Aluminim war

1) Vgl. J. 1880. 1; 1881. 71; 1882. 120; 1883. 152 u. 1305; 1884. 157 u. 1319.

fast rein zinnweiss, ohne bläulichen Schein, stark glänzend. Der Bruch ist feinkörig, seidenglänzend; das reine Metall ist weicher als das käufliche, gegen Säuren und Alkalien widerstandsfähiger. Das spec. Gewicht bei 4° ist 2,583, die spec. Wärme 0,2253.

Bei der von F. Fischer empfohlenen Herstellung von Aluminium durch Elektrolyse von geschmolzenem Chloraluminium-Chlornatrium unter Verwendung von Kohlenelektroden entweicht Chlor und Chloraluminiumdämpfe; bei Verwendung des Ofens Fig. 61 erhält man das Aluminium in eigrossen Stücken. Die Entwickelung der Dämpfe lässt sich vermindern, wenn man (ohne Thonrohr *o*; Fig. 61) in die Schmelze etwas Chlornatrium und unter häufigem Umrühren allmählich ein Gemenge von Thonerde und Kohle einträgt nach $Al_2O_3 + 3O + 3Cl_2 = Al_2Cl_6 + 3CO$. Oder die aus dem Rohre *o* entweichenden Dämpfe werden in einen mit Kugeln aus Thonerde und Kohle gefüllten Thontiegel geleitet, das gebildete Al_2Cl_6 wird in einem folgenden Tiegel, in welchem ebenfalls Doppelsalz zersetzt wird, geführt, so dass hier das zerlegte Al_2Cl_6 wieder ersetzt wird (vgl. J. 1884. 1319).

Fig. 61.



Eigenschaften des Aluminiums. Eine reine blanke Fläche des käuflichen Metalles erscheint bläulichweiss von einem Farbenton, welcher zwischen der Farbe des Zinnes und jener des Zinkes liegt; es hat ein Vol.-Gewicht von 2,5, ist härter als Zinn, aber weicher als Zink und Kupfer, etwa eben so hart als Feinsilber; es hat einen starken Klang; es ist nicht sehr biegsam und bricht mit unebener, zackig feinkörniger Fläche; es ist leicht zu feilen, verstopft aber den Feilhieb wie Zinn oder Blei. Unter dem Hammer zeigt es sich geschmeidig, doch erhält es bei etwas starkem Austreiben viele Kantenrisse. Es lässt sich zu Blech auswalzen; das Blech ist leicht zerbrechlich, zeigt grosse Steifheit, jedoch keine auffallende Elasticität; Aluminiumblech von Papierdünne kann wiederholt hin- und hergebogen werden, ehe es zerbricht. Es lässt sich gleich dem Gold und dem Silber zu den dünnsten Blättern (Blattaluminium) ausschlagen, welche anstatt des Blattsilbers Anwendung finden. Es lässt sich auch, obgleich nur schwierig, zu Draht ziehen. Es hält sich an der Luft sehr gut und erträgt selbst Glühhitze, ohne sich beträchtlich zu oxydiren, doch bildet sich auf der Oberfläche ein dünnes Häutchen von Thonerde, welches beim Schmelzen und Giessen die Vereinigung der Metalltheilchen erschwert. Man wendet daher ein Flussmittel an, wozu sich Chlorkalium besonders eignet. Der Schmelzpunkt des Aluminiums liegt bei etwa 700°. In Salzsäure und Alkalilauge löst es sich unter Wasserstoffentwicklung. Salpetersäure, verdünnte, wie concentrirte, sind, kalt und warm angewendet, ohne alle Einwirkung. Durch Quecksilber wird es nicht amalgamirt, mit Zinn bildet es eine ziemlich harte, aber doch streckbare Legirung, mit Kupfer bildet es die Aluminiumbronze (aus 5 bis 10 Proc. Aluminium und 90 bis 95 Proc. Kupfer bestehend). Nächst der Aluminiumbronze, dieser anerkannt schönen, selbst in der Glühhitze nicht anlaufenden, sondern sich goldgelb giessenden Legirung, sind es nach Cl. Winkler namentlich die Legirungen des Aluminiums mit Silber, welche Beachtung verdienen. Die Bronze hat ihrer goldähnlichen Farbe wegen in neuerer Zeit vielfache Anwendung gefunden, so u. a. zu Uhrgehäusen. Ebenso wie das Eisen und Zink legirt sich das Aluminium mit Blei nicht. Das im Handel vorkommende Aluminium ist stets mit Silicium und Eisen verunreinigt. Man hat bis 0,7 Proc. Silicium und 4,6 bis 7,5 Proc. Eisen, im Aluminiumdraht 3,7 Proc. Silicium und 1,6 Proc. Eisen gefunden [1]).

Anwendung des Aluminiums. Man hat sogleich bei dem Bekanntwerden dieses Metalles die Frage aufgeworfen, ob das Aluminium nicht zum Münzprägen angewendet werden könnte. Durch Leichtigkeit und Reinlichkeit würde solche Münze sehr angenehm sein, und das Falschmünzen wäre ausgeschlossen, weil kein anderes hier anwendbares Metall ein so geringes spec. Gewicht hat. Man könnte hinzufügen, dass ein Metall, welches sich in schwacher Lauge nach

1) Rammelsberg fand (1868) in einer aus Kryolith und Natrium in einem Porzellantiegel dargestellten Aluminiumsorte 10,46 Silicium.

und nach auflöst, nicht den für Geld (abgesehen für Scheidemünze) unerlässlichen Charakter eines edeln Metalls an sich trägt; dass das Münzmetall auch für andere Gebrauchszwecke vorzügliche Tauglichkeit haben muss, wenn es sich in Werthschätzung erhalten soll; besonders aber, dass Silber und Gold durch keinerlei äussere Einflüsse, selbst nicht durch Auflösung in Säuren u. dgl. eigentlich verloren gehen, sondern durch leichte Verfahrungsarten mit wenig Kosten wiederhergestellt werden können, wogegen das Aluminium, in Thonerde verwandelt, völlig werthlos ist und zu seiner Wiederherstellung ganz ebenso grossen Kostenaufwand wie zu der ersten Gewinnung erfordert. Zudem vergesse man nicht, dass Gold und Silber ihren hohen Werth zum wesentlichen Theil ihrem seltenen Vorkommen verdanken; Aluminium aber könnte in jeder chemischen Fabrik ohne Schwierigkeit bereitet werden. Es wäre daher die Geldprägung aus Aluminium ein den Grundbedingungen des Geldwesens widersprechendes Unternehmen; und wenn schon das russische Platingeld sich nicht halten konnte, so hätte das Aluminiumgeld, etwa gar eine Aluminiumwährung, noch viel weniger Aussicht. Die Schmuckwaarenfabrikation hat sich schnell des Aluminiums bemächtigt, dessen Leichtigkeit für Armbänder und Kopfschmuck höchst schätzbar ist, und welches vermöge seiner Gussfähigkeit, seiner Geschmeidigkeit beim Prägen, seiner Tauglichkeit zu ciselirter Arbeit, seines unveränderlichen Glanzes, seines schönen Matt, selbst seiner Farbe, welche jene des Goldes hebt, einen vortrefflichen Ersatz für das Silber in allen den Fällen gewährt, wo nicht Gold ausschliesslich der Stoff des Schmuckes ist. — Es scheint, dass das Aluminium in der Schmuckfabrikation etwa eine Rolle spielen könnte, wie jetzt die des Platins ist, nämlich zur Herstellung weisser Verzierungen auf Goldwaaren; selbständige Schmuckgegenstände aus Aluminium dürften ebenso wenig Liebhaber finden als solche aus Platin, weil ihre Farbe nicht schön genug ist. Aus dem nämlichen Grunde ist eine erfolgreiche Concurrenz mit dem Silber nicht zu erwarten, und wollte man etwa das Aluminium versilbern, so fiele jeder Grund weg, es dem viel wohlfeileren Neusilber und Britanniametall vorzuziehen. Die Uhrmacherei, die Fabrikation optischer, feiner physikalischer, chirurgischer und musikalischer Instrumente, die Verfertigung künstlicher Gebisse und vor allem die Kunstgewerbe könnten aus der Verwendung des Aluminiums manchen Vortheil ziehen [1]).

Selbstverständlich würde die Aluminiumfrage sofort eine andere Gestalt annehmen, so wie es gelingt, das Aluminium metallurgisch in der Aluminiumhütte zu billigem Preise herzustellen. Leider ist dazu wenig Hoffnung vorhanden.

Magnesium.

Magnesium. Das Magnesium [2]), welches in unerschöpflichen Mengen als Chlor- und Brommagnesium im Meerwasser und im Carnallit, als Magnesiumsulfat im Kieserit, Schoenit und Kainit und als Carbonat in dem Magnesit und den Dolomiten sich findet, ausserdem als Silicat einen Hauptbestandtheil vieler Gesteine ausmacht, ist seit ungefähr 20 Jahren, gleich dem Aluminium, in den Kreis der technisch benutzten Metalle gezogen worden. Es ist silberweiss, auf dem frischen Bruche bald schwach krystallinisch, bald feinkörnig oder selbst fadig. Es hat etwa die Härte des Kalkspathes und läuft an der Luft etwas an, aber nicht schneller als das Zink, auch geht die Veränderung nicht tief. Es schmilzt nahe dem Schmelzpunkte des Zinkes (etwa bei 408°). Etwas oberhalb des Schmelzpunktes entzündet es sich und verbrennt mit blendend weissem Licht zu Magnesia. Sein spec. Gewicht ist = 1,743. Es geht nahezu bei derselben Temperatur in Dampf über wie das Zink (ungefähr bei 1020°) und kocht wie dieses.

Man stellte bisher das Magnesium ganz wie Aluminium dar, indem man eine geeignete Magnesiumverbindung durch Erhitzen mit Natrium reducirte, so Chlormagnesium (nach Bunsen,

1) Die Ursache davon, dass man das Aluminium so selten von Mechanikern verwendet findet, ist (nach Cl. Winkler) theils im Preise des Metalls und seiner ungewohnten Bearbeitung, theils im Vorurtheil, besonders aber wohl in dem Umstande zu suchen, dass sich Niemand auf das Giessen desselben versteht. Denn bekanntlich greift flüssiges Aluminium die gewöhnlichen irdenen Schmelzgefässe an, reducirt daraus Silicium und wird dadurch grau und brüchig — ein Uebelstand, der sich nur vermeiden lässt, wenn man Kalktiegel anwendet, oder wenn man den irdenen Tiegeln ein Futter von Kohle oder besser von heftig geglühter Kryolith-Thonerde gibt.

2) Vgl. J. 1880. 3; 1882. 120; 1883. 152; 1884. 158 u. 1318.

Deville und Caron), Magnesiumnatriumfluorür (Tissier), Magnesiumnatriumchlorür (Sonstadt), Tachhydrit (Magnesiumcalciumchlorür H. Schwarz), Carnallit (Magnesiumkaliumchlorür Reichart).

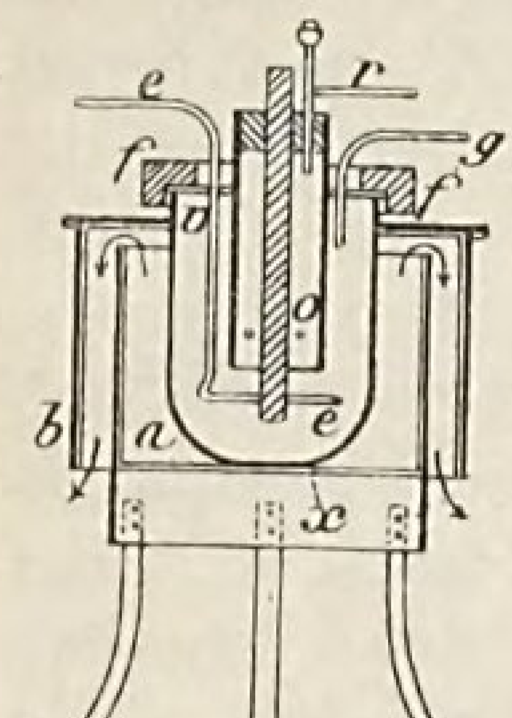
Das Magnesium wird nach diesem Verfahren von der unter der Leitung Mellor's stehenden Magnesium Metal Compagny in Patricroft bei Manchester und der American Magnesium Compagny in Boston (U. S.) (je etwa 2500 Kilogrm.), ferner in Paris (etwa 100 Kilogrm.) dargestellt.

Das im Handel vorkommende Magnesium ist niemals chemisch rein, wie folgende Analysen (1872 und 1876) zeigen. Es fanden sich in englischem Magnesium (I) und in französischem (II) und (II):

	(I)	(II)	(III)
Magnesium . . .	96,381	92,357	93,620
Aluminium . . .	0,342	—	0,216
Zink	—	—	3,063
Eisen	0,673	5,686	0,101
Kohle	0,120	0,091	0,201
Silicium	2,309	1,860	2,421
	99,825	99,994	99,622

R. Bunsen stellte (1852) das Magnesium zuerst elektrolytisch aus Chlormagnesium mittels seiner Kohlenzink-Elemente her. Als Zersetzungszelle diente ein etwa 9 Centim. hoher, 5 Centim. weiter Porzellantiegel, welcher durch eine bis zur halben Tiefe hinabreichende Scheidewand in 2 Hälften getheilt war. Durch den Deckel gingen die beiden Kohlenpole der Batterie; die sägeförmigen Einschnitte des negativen Poles dienten dazu, das ausgeschiedene Metall unter dem schmelzenden Salze zu halten, da es sonst an die Oberfläche steigt und hier theilweise verbrennt. F. Fischer zeigte (1882)[1], dass geschmolzenes Chlorkaliummagnesium ($KMgCl_3$, Carnallit) sehr geeignet ist zur elektrolytischen Abscheidung des Magnesiums, und dass das Verbrennen desselben durch Ueberleiten von reducirenden Gasen verhindert werden kann. Um den allmählich zur Hellrothgluth gebrachten Porzellantiegel (aus der kgl. Porzellan-Manufactur in Berlin) möglichst gleichmässig zu erhitzen, benutzte er zwei aus Eisenblech hergestellte, innen mit Asbestpappe ausgekleidete, 13 und 17 Centim. weite Ringe *a* und *b* (Fig. 62), welche unten durch 3 starke Drähte verbunden waren und auf 3 Füssen *z* ruhten. Der auf der unteren Seite ebenfalls mit Asbestpappe bekleidete Deckel hatte eine Oeffnung, in welche der Tiegel bequem passte, wenn derselbe auf dem mit einem Pfeifenthonrohre *x* umgebenen, dicken Eisendraht ruhte. Bei untergesetztem Dreibrenner umspülten daher die heissen Gase den Tiegel gleichmässig, da sie durch den äusseren Ring *b* gezwungen waren, in der Pfeilrichtung wieder nach unten zu gehen. Wenn das Doppelsalz geschmolzen war, wurde eine runde Asbestplatte *v* aufgelegt und durch einen schweren gusseisernen Ring *f* fest auf den Tiegelrand gedrückt. Die Asbestplatte enthielt ein Thonrohr *o*, in welches seitlich einige Löcher gebohrt waren. In dem Thonrohre war mit Hilfe von Asbestplatten die als positive Elektrode dienende Kohle, sowie das mit seitlichem Ansatze *r* versehene Rohr zur Abführung des Chlores befestigt. Diese Form des Rohres wurde so gewählt, um etwaige Verstopfungen beseitigen und nach Abheben des aufgesetzten Stopfens mit einem Streifen Lackmuspapier sich von der Chlorentwicklung überzeugen zu können. Als negativer Pol diente ein 5 Millim. dicker Eisendraht *e*, dessen unteres Ende die Kohle ringförmig umgab. Durch Rohr *g* wurde sehr langsam Gas geleitet, welches durch Chlorcalcium getrocknet

Fig. 62.



1) J. 1882. 120; 1884. 158 u. 1317.

war und mit dem Chlor durch Rohr r entwich. Das Magnesium schmilzt zu Kugeln bis Nussgrösse zusammen. Grätzel hat dieses Verfahren dahin geändert, dass er den eisernen Schmelztiegel selbst als negative Elektrode verwendet (wie dieses für Kalium bereits Davy vorschlug). — Jetzt werden bereits in mehrern Fabriken erhebliche Mengen von Magnesium durch Elektrolyse aus Carnallit so billig hergestellt, dass das Natriumverfahren sich nicht dagegen halten kann.

Bei Verwendung des Magnesiums zur Beleuchtung geben nach Roscoe 80 Grm. Magnesium soviel Licht als 10 Kilogr. Stearinkerzen; nach Frankland (J. 1866. 3) entsprechen 10 Kilogr. Stearinkerzen etwa 79 Grm. Magnesium. Nach Fischer's Versuchen sind für die Stunde und 100 Kerzen etwa 9 Grm. Magnesium erforderlich, so dass 1 Kilogr. Magnesium soviel Licht entwickelt als bei Verwendung der kleineren Siemens'schen Brenner 50 Kubikm. Leuchtgas. Da letztere nur 8 Mark kosten, so müsste 1 Kilogrm. Magnesiumdraht, um mit Leuchtgas und kleineren Siemens'schen Brennern concurriren zu können, zu höchstens 8 Mark geliefert werden, was aber wohl niemals möglich sein wird. Dazu kommt, dass Magnesium schon bei geringem Luftzuge verlöscht, so dass es in Laternen gebrannt werden muss, deren Glasscheiben aber sehr bald von der gebildeten Magnesia überzogen werden, welche die Lichtwirkung rasch auf die Hälfte und weniger schwächen. Ferner würde es gewiss schwierig sein, diesen Magnesiastaub zu beseitigen, wenn das Magnesium etwa zur Strassenbeleuchtung verwendet werden sollte, wobei auch noch die Unterhaltung der zum Vorschieben des Drahtes erforderlichen Uhrwerke zu berücksichtigen ist. An eine Verwendung von Magnesium zu Beleuchtungszwecken ist daher nur in besonderen Fällen (etwa für Kriegszwecke[1]), Schiffe, Landpartien u. s. w.) zu denken.

Die Chemische Fabrik auf Aktien in Berlin empfiehlt in einem Rundschreiben folgende Flammenmischungen:

Für weisses Feuer	1 Th. Schellack 6 Th. salpetersaurer Baryt 2,5 Proc. Magnesiumpulver.	beide zusammengeschmolzen und dann gemahlen.
Für rothes Feuer	1 Th. Schellack 5 Th. salpetersaurer Strontian 2,5 Proc. Magnesiumpulver.	beide zusammengeschmolzen und dann gemahlen.

Diese Flammenmischungen verwendet man entweder in der Weise, dass man dieselben, je nachdem man grösseren oder geringeren Erfolg erzielen will, in Streifen von etwa Fingerbreite streut und diese an einem Ende anzündet, oder aber, indem man sie in Zinkröhren füllt und so Magnesiumfackeln herstellt.

Verwendung der Elektricität im Hüttenwesen.

Geschichte. Der griechische Geschichtsschreiber Zosimos im 5. Jahrhundert erwähnt bereits, eiserne Schwerter und Schilder würden dadurch verkupfert, dass man sie in eine Lösung von cyprischem Vitriol tauchte. Paracelsus (1493 bis 1541) hielt die scheinbare Umwandlung des Eisens in Kupfer durch die Cementwässer zu Schmöllnitz in Ungarn für einen Beweis der Metallverwandlung, eine Ansicht, welche sogar noch der Professor der Chemie Stisser in Helmstedt (1690) theilte. Die Fällung des Kupfers aus wässeriger Lösung durch Elektricität wurde von M. H. Jacobi studirt, welcher damit die Grundlage zur Galvanoplastik legte. Während diese bekanntlich für die Bearbeitung der Metalle von grösster Bedeutung geworden ist, gab Becquerel das erste praktisch brauchbare Verfahren zur Gewinnung der Metalle durch Behandeln der gerösteten Silber-, Kupfer- und Bleierze mit Chlornatriumlösung und Fällen der gelösten Metalle durch den elektrischen Strom. Holf und Pioche in Californien versuchten in entsprechender Weise die Erze direkt zu verarbeiten, während Patera (J. 1868. 117), Cobley (J. 1878. 194), Elkington u. a. die Gewinnung des Kupfers aus Laugen und Erzen mittels Elektricität versuchten. Wegen der hohen Kosten der durch galvanische Elemente erzeugten Elektricität konnte die dadurch bewirkte Gewinnung von Metallen nur in seltenen Fällen vortheilhaft erscheinen; erst durch Einführung der Dynamomaschine ist die Elektricität für die Metallgewinnung von grosser Bedeutung geworden.

1) Im Kriege Englands gegen Theodor von Abyssinien (1868) wurde von dem Magnesiumlichte ein ausgedehnter Gebrauch gemacht; in dem Kriege der Engländer gegen die Afghanen (Winter 1878/79) und gegen die Zuluskaffern (1879) spielte gleichfalls das Magnesiumlicht eine grosse Rolle.

Metallgewinnung. Eine Pferdestärke entspricht 736 Volt-Ampère. Der Strom von 1 Amp. schlägt in der Sekunde nach F. Kohlrausch 1,1183 Milligrm. Silber oder 0,3281 Milligrm. Kupfer nieder, oder — fürs Gedächtniss hinreichend genau — 100 Amp. zersetzen in der Sekunde ein Milligrammäquivalent (d. h. geben 108 Milligrm. Silber, 9,2 Milligrm. Aluminium, 12 Milligrm. Magnesium, 35,5 Milligrm. Chlor u. s. w.)[1].

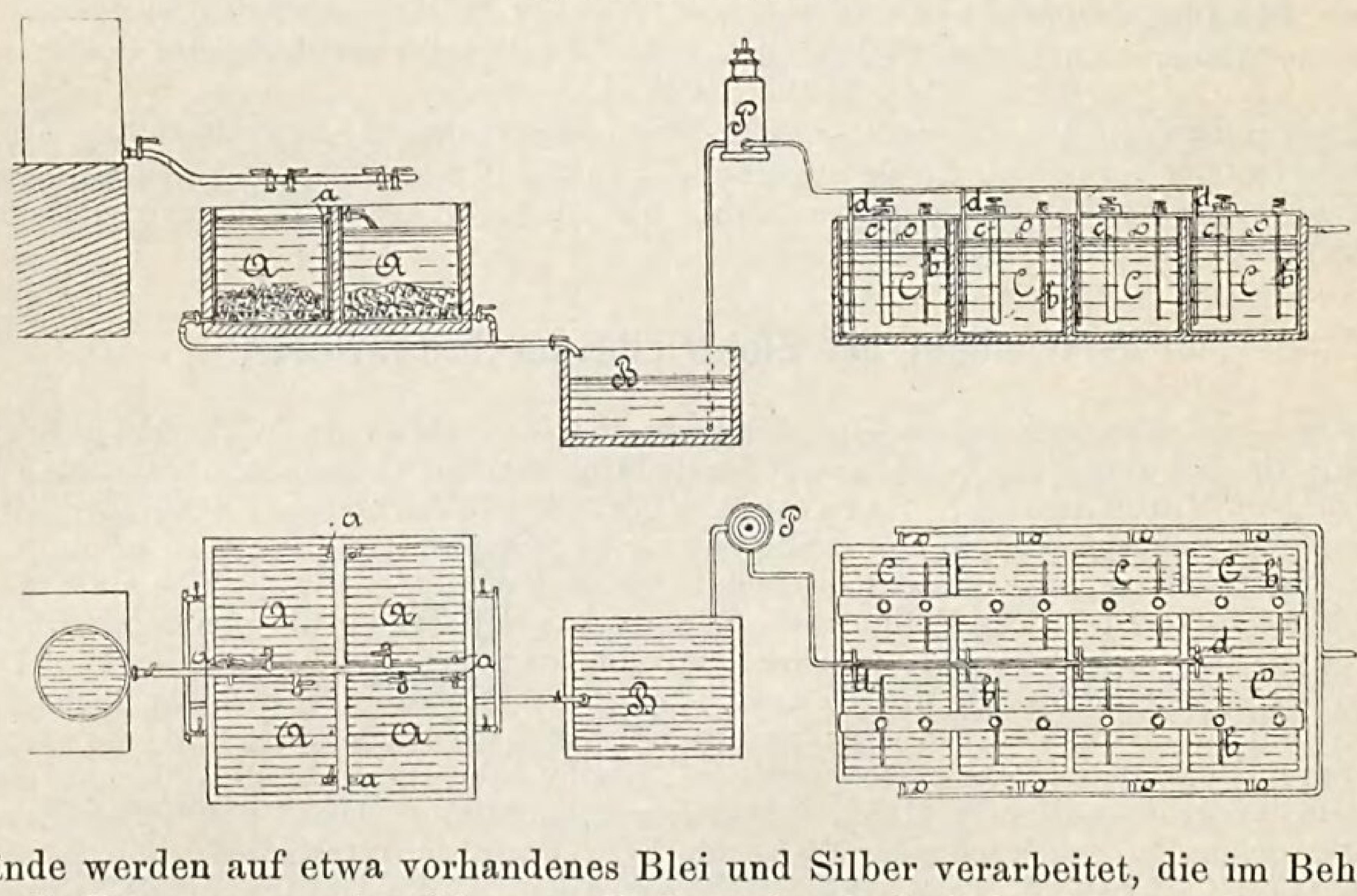
Die Zerlegung pulverförmiger Verbindungen, etwa im elektrischen Schmelzofen von Siemens ist noch nicht praktisch ausgeführt[2], sondern nur die Elektrolyse geschmolzener Salze oder wässriger Lösungen.

Von der Elektrolyse geschmolzener Salze ist die Herstellung von Magnesium (S. 113) und Aluminium (S. 111) besonders wichtig. Voraussichtlich wird aber auch Natrium und Kalium aus den geschmolzenen Chloriden durch Elektrolyse billiger hergestellt werden können als durch Glühen mit Kohle. Da sowohl das am negativen Pole (Kathode) abgeschiedene Alkalimetall als das am positiven (Anode) freiwerdende Chlor gasförmig entweichen, so müssen beide durch eine Glocke oder Zwischenwand getrennt worden.

Bei der Verwendung wässriger Lösungen verwendet man unlösliche oder lösliche Anoden.

Zinkgewinnung[3]. Unlösliche Anoden, gewöhnlich Retortenkohle, werden nur zur Zerlegung bereits fertiger Salzlösungen verwendet. L. Létrange lässt z. B. Blende zunächst bei niedriger Temperatur rösten, um sie in schwefelsaures Zink überzuführen. Die gerösteten Erze werden in gemauerten, mit Asphalt überzogenen Behältern *A* (Fig. 63, 64), welche durch Röhren *a* verbunden sind, systematisch ausgelaugt. Die Löse-

Fig. 63 und Fig. 64.



rückstände werden auf etwa vorhandenes Blei und Silber verarbeitet, die im Behälter *B* gesammelte Lösung von schwefelsaurem Zink wird erforderlichenfalls von Eisen u. dergl. gereinigt, dann durch Pumpen *P* und Röhren *d* in die Fällungsbehälter *C* geschafft. Die Kathoden *b* bestehen aus dünnem Zinkblech; doch kann auch polirtes Kupfer oder Messing verwendet werden, von welchem das sich ablagernde Zink leicht abgehoben

1) J. 1882. 1154; 1883. 1297; 1884. 1312.
2) J. 1881. 126; 1882. 1306; Dingl. polyt. Journ. 131. 415.
3) J. 1881. 106; 1882. 176; 1883. 1300; 1884. 234, 1327.

werden kann. Die Anoden c bestehen aus Kohle, Platin, Blei oder dergl. Die durch die Ausscheidung von Zink sauer gewordene Lauge fliesst ununterbrochen durch Röhren o ab, um zum Lösen von Zinkoxyd haltigen Massen zu dienen. Ist sehr reiner Galmei oder Zinkasche u. dergl. zu verarbeiten, so werden diese mit etwas Kohle gemischt in einem porösen Gefässe als Anode in das Bad gehängt.

Létrange richtete eine derartige Anlage zur Verarbeitung von Zinkasche auf seinem Walzwerke zu St. Denis ein; eine zweite Anlage für Blei und Silber haltige Blende ist im Departement du Var erbaut. Hat sich auf den als negativen Polen eingehängten Messingblechen eine 4 bis 5 Millim. dicke Schicht von metallischem Zink abgesetzt, so nimmt ein Arbeiter die Bleche heraus und hebt mit einem Messer die Zinkplatte ab, welche sich wie ein Stück Leder abziehen lässt. Das gewonnene Metall wird umgeschmolzen. Das von Létrange angegebene Verfahren, die Erze durch Behandlung mit Schwefligsäure in Sulfate zu verwandeln und diese elektrolytisch zu fällen, würde geeignet sein, gewaltige Massen armer Galmeihalten in Oberschlesien nutzbar zu machen.

Nach einer Mittheilung von R. Kosmann erhält man in St. Denis im regelmässigen Betriebe aus abgerösteter Blende mit 1 Pferdekr. in 12 Stunden 8 Kilogr. Zink, somit bei 1,4 Kilogr. Kohlen für Stunde und Pferdekraft für 1 Kilogr. Zink 2,1 Kilogr. Kohlen, während in den oberschlesischen Zinkhütten für 1 Kilogr. Metall durchschnittlich 2 Kilogr. Reductionskohle und 9,8 Kilogr. Heizkohle, zusammen also fast 12 Kilogr. Kohlen verbraucht werden. Die Angabe, dass für Pferdekraft und Stunde 0,67 Kilogr. Zink gewonnen werden, kann nur für lösliche Anoden gelten. Bei Verwendung unlöslicher Anoden erfordert die Abscheidung von 65 Kilogr. Zink aus der Sulfatlösung 170 000 W.-E., somit für 1 Kilogr. Metall 2615 W.-E., oder, da 1 Pferdekr. stündlich $(75 \times 60 \times 60) : 428 = 631$ W.-E. gleichkommt, mindestens 4 Pferdekr., oder etwa 7 Pferdekr., entsprechend etwa 10 Kilogr. Kohlen, wenn 50 bis 60 Proc. der Maschinenkraft nutzbar gemacht werden. Zu berücksichtigen ist noch bei der Ausbeuteberechnung, dass bei geringen Stromdichten auch Wasserstoff entwickelt wird. Bei einer Zinkvitriollösung von 1,38 Eigengew. hört diese z. B. auf, wenn auf 1 Quadratmeter Polfläche in der Sekunde etwa 0,5 Grm. Zink niedergeschlagen werden (entspr. 16 Amp.). Bei etwa 10proc. Lösungen empfiehlt sich eine Stromdichte von 20 bis 30 Amp. auf 1 Quadratmeter.

M. Kiliani will Galmei, Zinkasche und dergl. mit Ammoniumcarbonat haltiger Ammoniaklösung behandeln. Die Lösung wird in Zersetzungskästen geleitet, das Zink setzt sich auf der Kathode ab, an der Anode entwickelt sich Sauerstoff. Die Kathoden bestehen aus Zink oder Messing, die Anoden aus Eisenblech. Die abfliessende Lauge wird in die geschlossenen Lösekästen zurückgeführt.

Bei Verwendung löslicher Anoden ist viel weniger Stromarbeit erforderlich. Besteht z. B. bei der Zerlegung einer Zinkvitriollösung die Anode aus reinen Zink, so werden am negativen Pole für je 1 Mol. $ZnSO_4$ 106 090 W.-E. chemische Arbeit verbraucht, an der Anode wird aber genau soviel wieder entwickelt, so dass für den Strom nur die Ueberführung der Jonen von einem Pol zum andern u. dgl. mechanische Arbeiten bleiben, welche ihren Ausdruck in der Spannung bez. der Wärmeentwicklung finden. Jahn hat gezeigt, dass trotz der Verschiedenheiten der durch den Strom zu leistenden chemischen Arbeit der gesammte Kraftverlust der Kette, z. B. für 1 Mol. schwefelsaures Zink und Kupfersulfat, derselbe ist, da sich bei der Ausscheidung von 1 Kilogr. Kupfer 1807 W.-E. und von 1 Kilogr. Zink 977 W.-E. entwickeln, entsprechend für:

	Freie Wärme		Chem. Arbeit		
$ZnSO_4$. . .	63 216	+	106 090	=	169 306 W.-E.
$CuSO_4$. . .	114 744	+	55 960	=	170 704 W.-E.

Verarbeitung der Schwefelerze.

Das Verfahren von Blas und Miest zur Gewinnung von Metallen aus den Erzen, ist darauf gegründet, dass die natürlichen Schwefelverbindungen den elektrischen Strom leiten, wenn sie unter Anwendung

von Wärme zu Platten gepresst werden. Zu diesem Zwecke werden Zinkblende, Bleiglanz und dergl. bis auf etwa 5 Millim. Korngrösse zerkleinert, in Metallformen unter einem Drucke von 100 Atm. zu Platten gepresst, in einem Ofen auf etwa 600° erhitzt, nach dem Herausnehmen nochmals gepresst und nun rasch abgekühlt, um das Entleeren der Formen zu erleichtern. Diese Platten werden dann als Anoden in ein entsprechendes Bad gehängt.

Besteht z. B. zur Verarbeitung von Zinkblende das Bad aus schwefelsaurem Zinke, so erhält man $ZnSO_4 + ZnS = Zn + S + ZnSO_4$. Soviel Zink sich also auf der Kathode niederschlägt, soviel löst sich von der Anode, während die entsprechende Menge Schwefel abgeschieden wird und von der mit in den Absatz gegangenen Gangart getrennt werden kann. Es braucht also die Blende nicht geröstet zu werden, und man gewinnt gleichzeitig den Schwefel als solchen; ausserdem ist aber auch weniger Stromarbeit erforderlich als bei den früheren Verfahren, weil hier nur die Zerlegung des Schwefelzinkes in Frage kommt, da:

$$\begin{array}{ccc} Zn \mid SO_4 & \longrightarrow & Zn \mid S \\ -106090 & & 106090 - 41326, \end{array}$$

somit für 1 Kilogr. Zink 41326 : 65,5 = 63,1 W.-E., während zur Zerlegung von Chlorzink und schwefelsaurem Zink mehr als die doppelte chemische Arbeit erforderlich ist. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass reine Blende schlecht leitet [1]), besser leitet die gewöhnliche, eisenhaltige. Luckow hängt ein in Kästen gepacktes Gemenge von Blende und Koks in das Bad, bis jetzt mit wenig Erfolg.

Soll Bleiglanz verarbeitet werden, so verwenden Blas und Miest ein Bad von salpetersaurem Blei. Da auch hier die chemische Arbeit, welche am negativen Pole zur Zerlegung des Nitrates erforderlich ist, durch Bildung derselben Menge von Bleinitrat am positiven Pole wieder ausgeglichen wird, denn $PbSO_4 + PbS = PbSO_4 + Pb + S$, so ist nur die zur Zerlegung des Schwefelbleies, somit für 1 Kilogr. Blei 18328 : 207 = 89 W.-E. entsprechende, chemische Arbeit erforderlich. Rechnet man wegen Widerstand, Wanderung der Jonen und dergl. aber auch nur etwa 30 Proc. Ausnutzung der Maschinenkraft, so würde man für 1 Pferdekr. stündlich 2 Kilogr. Blei und die entsprechende Menge Schwefel erhalten. Das Verfahren verdient auch für die Verarbeitung alter Blei, Kupfer u. s. w. haltiger Schlacken Beachtung.

Aehnlich ist das neuere Verfahren von Marchese [2]), welches von einer Gesellschaft in Genua ausgeführt wird. Es besteht die dortige Einrichtung aus 20 Siemens'schen Maschinen für Elektrolyse, welche mit einer Spannung von 15 Volt und einer Stromstärke von 250 Ampère je 12 Bäder bedienen. Ein Theil der zu verarbeitenden Kupfererze wird je nach deren Beschaffenheit in bestimmter Art zu einem Rohstein verschmolzen, welcher als Anode für den Process dient und aus 30 Proc. Kupfer, 30 Proc. Schwefel und 40 Proc. Eisen zusammengesetzt ist. Ein anderer Theil der Erze wird geröstet, um dann eine Lösung herzustellen, welche so viel Kupfervitriol enthält, als nöthig ist, um das Eisenvitriol der Anoden für die elektrolytische Zersetzung derselben Kupfervitriollösung nutzbar zu machen.

Der Theil des Minerals, welcher zu Anoden bestimmt ist, wird auf die übliche Art und Weise zu Rohstein verschmolzen. Man giesst den Rohstein in dünne, den Abmessungen der Behälter entsprechende Platten und setzt zugleich einen Kupferstreifen ein, um die Verbindung mit dem Stromkreise herzustellen. Die so gefertigten Platten werden als Anoden in die Bäder gebracht. Die Kathoden werden aus dünnen Kupferblechen gebildet. Ein Theil der Erze wird geröstet, um die zur Elektrolyse nöthigen Sulfate herzustellen. Die gerösteten Erze werden systematisch ausgelaugt unter Zusatz von Schwefelsäure, um das als Kupferoxyd vorhandene Metall aufzulösen, und die erhaltene Lösung, welche aus Kupfervitriol und Eisenvitriol zu-

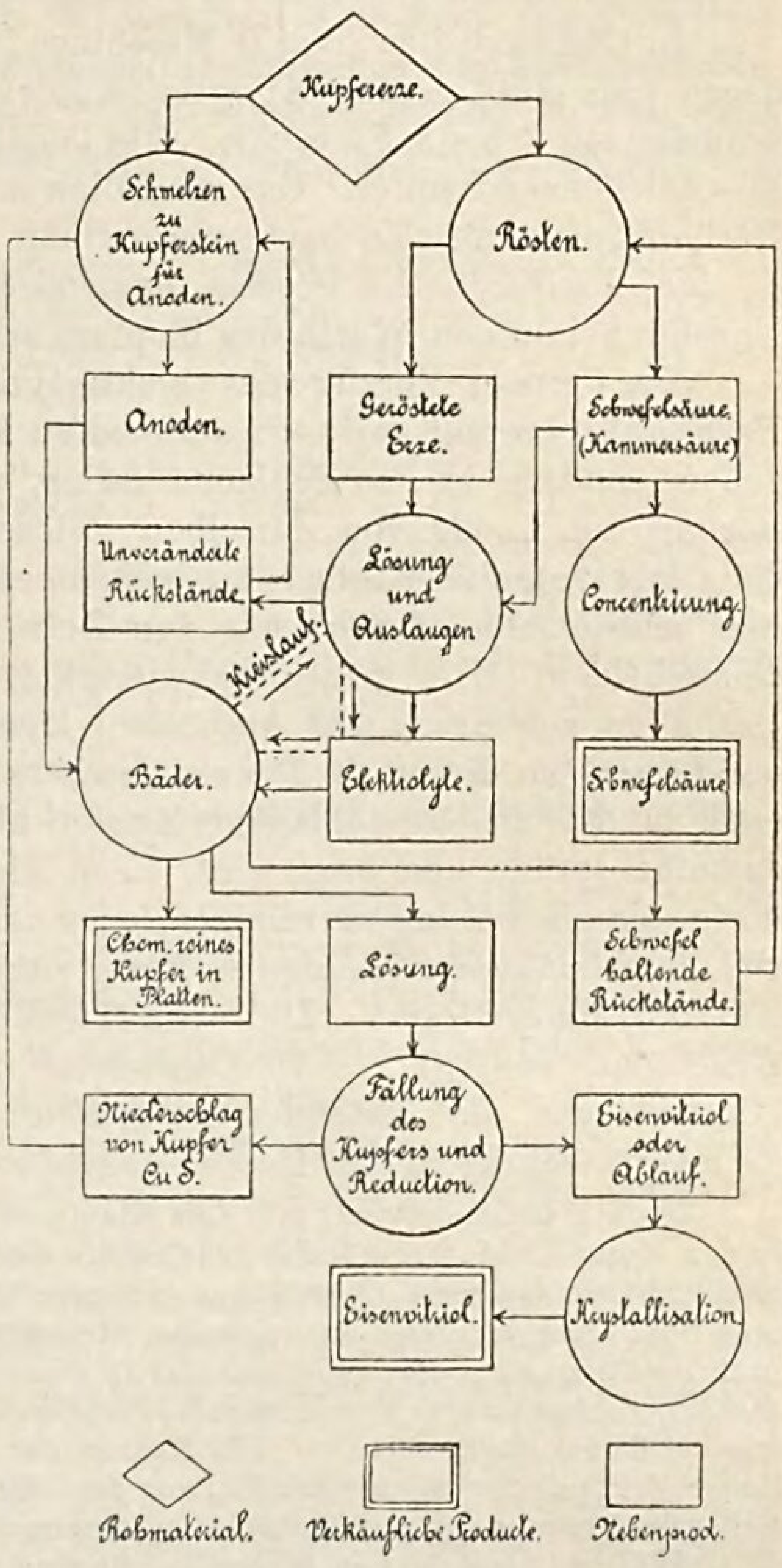
1) Nach Hittorf sind die Schwefelmetalle, welche aus ihren Lösungen schwarz gefällt werden, in natürlichem Zustande gute Leiter; die sogen. Blenden leiten nicht. Nach Versuchen von Kiliani sind von den Erzen gute Leiter: Zinnstein, Silberglaserz, Rothgiltigerz, Bleiglanz, Kupferglanz, Buntkupfererz, Kupferkies, die Schwefel haltigen Kobalt- und Nickelerze, Schwefelkies; nicht oder schlecht leiten: Grauspiessglaserz, Zinnkies, Weissbleierz, Rothkupfererz, Malachit, Lasur, Fahlerze, Zinkblende, Galmei. Gute Leiter können direkt als Anoden verwendet werden, die schlecht oder gar nicht leitenden Erze werden nur durch sekundäre Processe gelöst.

2) J. 1883. 1302; 1885 Kupfer.

sammengesetzt ist, wird nach den Behältern gebracht. Kupfervitriol zersetzt sich durch den elektrischen Strom, indem sich das Kupfer auf den Kathoden niederschlägt, zugleich werden die die Anoden bildenden Schwefelmetalle angegriffen; es bilden sich hierbei Eisensalze und Schwefelsäure, welche den Niederschlag des Eisens aus dem Eisenvitriole und die Entwicklung von Wasserstoff verhindern. Um die Sättigung der Lösung und deren richtige Zusammensetzung beizubehalten, wird dieselbe durch die Sammelröhren aus den einzelnen Bädern nach den Laugebehältern gebracht und auf diese Art ein regelmässiger und unausgesetzter Kreislauf zwischen Bädern und Laugebehältern unterhalten. Die erforderliche Spannung beträgt dann etwa 1 Volt. Die ausgenutzten Anoden werden zu Schwefel oder Schwefelsäure verwerthet. Wenn die Lösung zu viel Eisen enthält, so wird dieselbe entfernt; die letzten Spuren von Kupfer werden durch den Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, welcher durch die Einwirkung der Lösung auf den Rohstein erhalten wird; auf demselben Wege wird auch das Eisenvitriol reducirt und die freie Schwefelsäure neutralisirt. Man krystallisirt das Eisenvitriol aus, wenn es sich lohnt. Durch eine zweckmässige Zusammenstellung der Bäder, eine richtige Zusammensetzung der Lösung und einen passenden Kreislauf beträgt die tägliche Ausbeute an reinem Kupfer mindestens 20 Kilogrm. für 1 Pferdestärke.

Die Tabelle (Fig. 65) veranschaulicht die Aufeinanderfolge des Verfahrens noch deutlicher. — Eine ähnliche Anlage nach demselben Verfahren wird augenblicklich in Stollberg bei Aachen erbaut.

Fig. 65.



Kupferraffinirung. Das günstigste Verhältniss für die **Raffinirung des Kupfers**[1]) ist eine Entfernung der Elektroden von 5 Centim., eine Stromdichte von 20 bis 30 Ampère auf 1 Quadratmeter Kathodenfläche und als Bad eine Lösung von 150 Grm. schwefelsaurem Kupfer und 50 Grm. Schwefelsäure auf 1 Liter Wasser. Die Spannung am Bade beträgt dann nur 0,1 bis 0,2 Volt. Mangan, Zink, Eisen, Kadmium, Zinn, Antimon, Arsen, Blei und Wismuth gehen in die Lauge über, in den Anodenschlamm nur dann, wenn unlösliche Verbindungen entstehen. Silber, Platin, Gold bleiben metallisch an der Anode zurück. Wesentlich ist, dass das Bad stets sauer und in fortwährender Bewegung gehalten wird.

Beträgt die Klemmenspannung der Maschine 15 Volt, die Spannung im Bade 0,25, so könnte man (15 : 0,25) = 60 Bäder hintereinander schalten, wählt aber der Sicherheit wegen nur 40. Liefert die Maschine dabei 240 Ampère, entsprechend 283,6 Grm. Kupfer stündlich, so erhält man in 40 hintereinander geschalteten Bädern in 24 Stunden 272 Kilogr. Kupfer. Die dazu erforderliche Arbeit beträgt $(240 \times 15) : 736 = 4{,}9$ Pferdest. in der Dynamomaschine oder etwa 6 Pferdestärken für die Dampfmaschine. Beträgt dagegen die Spannung im Bade, bei Verwendung sehr unreiner Kupfersteinplatten und unreiner Lösungen bis 1,2 Volt, so dass nur 10 Bäder hintereinander geschaltet werden können, so erhält man mit derselben Maschinenkraft nur etwa $^1/_4$ der obigen Kupfermenge.

1) J. 1879. 176; 1882. 139 u. 1154; 1883. 1303; 1884. 139 u. 1321.

Die erste derartige Anlage wurde 1878 von Siemens u. Halske in Oker angelegt, dann eine Anlage mit C_1 bei Kayser u. Comp. in Moabit bei Berlin, mit der Maschine C_2 (verkleinerte C_1) bei Schreiber in Burbach bei Siegen; Anlagen mit C_{18} für die Königshütte in Schlesien und das k. k. Hüttenwerk in Wittkowitz (Mähren); ähnliche Anlagen sind in der Norddeutschen Affinerie in Hamburg, in Mansfeld, bei Oescher u. Mesdach in Biache, Hilarion Roux in Marseille, in Newark u. a. im Betriebe. Zur Raffinirung von Schwarzkupfer, d. h. Rohkupfer von etwa 90 Proc. Kupfergehalt, ist von der Firma Siemens u. Halske ein kleinerer Betrieb auf Stephanshütte in Ober-Ungarn eingerichtet worden.

In Oker arbeiten jetzt 6 Maschinen: 5 Maschinen C_1 und eine Maschine C_{18}, von denen jede 250 bis 300 Kilogrm. Kupfer täglich niederschlägt bei einem Arbeitsverbrauche von 7 bis 8 Pferdekr. Die jährliche Leistung beläuft sich daher jetzt auf 500 bis 600 Tonnen Kupfer. Das zu raffinirende Kupfer hat bereits einen hüttenmännischen Raffinirprocess durchgemacht und enthält nur $^1/_3$ bis $^1/_2$ Proc. Unreinigkeiten; trotzdem ist der elektrolytische Process ökonomisch lohnend, weil die Entfernung der letzten Unreinigkeiten den Werth des Kupfers erheblich steigert.

Der grosse Vorzug des elektrolytischen Verfahrens vor der hüttenmännischen Raffinirung besteht darin, dass die edlen Metalle, namentlich das Silber, nicht in Lösung gehen, sondern in den Schlamm fallen, d. h. sich einfach durch die allmähliche Zerstörung der Anode von derselben loslösen. Man hat daher, um sämmtliches im Rohmateriale enthaltene Silber zu bekommen, bloss den allmählich am Boden der Bäder sich ansammelnden Schlamm von Zeit zu Zeit zu entfernen und das Silber daraus abzuscheiden. Die grösste Schwierigkeit des elektrolytischen Verfahrens liegt in dem Verhalten von Arsen und Antimon. Dieselbe gehen in Lösung und, sobald der Gehalt der Lösung an diesen Stoffen ein gewisses Maass überschritten hat, fangen dieselben an, auch in das niedergeschlagene Kupfer überzugehen, oder bewirken wenigstens, dass dasselbe spröde und hart wird. Um diesem Uebelstande zu begegnen, bleibt nichts übrig, als die Lösung zu reinigen, oder durch neue zu ersetzen. Das Rohkupfer sowohl, wie das Reinkupfer werden in Form von Platten angewendet von etwa 1 Meter Länge und 0,5 Meter Breite. Die etwa 15 Millimeter dicken Rohkupferplatten werden in Abständen von 10 bis 15 Centimeter in Kästen eingesetzt und zwischen dieselben Kupferbleche als Kathoden aufgehängt. Die Reinkupferplatten werden in etwas geringerer Stärke in den Handel gegeben.

Jede Maschine C_1 mit 3,5 Volt Klemmenspannung und 1000 Ampère Stromstärke betreibt in der Regel 12 hintereinander geschaltete Bäder; jede Anlage, welche von einer Maschine C_1 betrieben wird, nimmt einen Raum von ungefähr 80 Quadratmeter ein. Die Maschine C_{18} liefert eine Spannung von 30 Volt bei einer Stromstärke von 120 Ampère (in anderen Fällen 15 Volt und 240 Ampère). Dieselbe betreibt in Oker etwa 80 kleinere Bäder. Der Raum der Anlage, die Menge der Lauge, Betriebskraft, Kupferniederschlag sind bei dieser Maschine ganz ähnlich wie bei den Anlagen mit C_1. Die Kosten der Anlagen sind jedoch verschieden und ein erheblicher Vortheil der Anlage mit C_{18} vor den übrigen besteht darin, dass die Bäder in recht erhebliche Entfernung von der Maschine gebracht werden dürfen, was bei C_1 nicht angeht.

Hilarion Roux in Marseille hat eine 5pferd. Gramme'sche Maschine, dafür 40 Bäder mit 900 Quadratmeter Anodenfläche; die Kathoden sind nur 0,5 Millimeter dick und stehen in 5 Centimeter Entfernung von den Anoden. Die Maschine gebraucht täglich 240 Kilogr. Kohle und liefert bei 8 Volt und 300 Ampère 250 Kilogr. gereinigtes Kupfer oder stündlich 10,4 Kilogr. Die Maschine hat ein Güteverhältniss von 85 Proc., liefert also 319 Meterkilogr.; davon werden nach Gramme 240 zur Ueberwindung der Widerstände und 79 für den Transport des Metalles zwischen den Polen verbraucht; chemische Arbeit ist hier natürlich nicht zu leisten.

Bleiraffinerie. Die Raffinirung des Bleies durch Elektrolyse nach Keith[1]) wird von der Electrometall Refining Company in Newyork ausgeführt. In jeden der 30 einen Meter hohen und 1,83 weiten Bottiche tauchen als Kathoden 13 aus dünnem Messingblech hergestellte Cylinder, 5 Centim. von einander concentrisch

1) J. 1879. 252; 1882. 155; 1883. 189 u. 1304; 1884. 181, 1324.

angeordnet, so dass sie 0,61 bis 1,83 Meter Durchmesser haben, 0,6 Meter tief ein. Das in einem Flammofen geschmolzene Rohblei wird auf einem runden drehbaren Gestelle in 12 Formen gegossen, welche 61 Centim. lange, 15 Centim. breite und 3 Millim. dicke Platten für die Anoden liefern. Die Lösung von schwefelsaurem Blei und essigsaurem Natrium wird durch unter den Bottichen liegende hölzerne Röhren von unten ununterbrochen in die Bottiche eingepresst, während sie oben wieder abfliesst, um in einem Behälter mit Dampfschlangen auf etwa 38° erwärmt und dann den Bottichen wieder zugeführt zu werden, so dass sie sich in einem fortwährenden Kreislaufe befindet. Das in den Mousselinsäcken mit Arsen, Antimon u. dgl. zurückbleibende Silber wird mit Salpeter und Soda geschmolzen. Das Blei hatte vor und nach dieser Behandlung folgende Zusammensetzung:

	Rohblei	Raffinirt
Blei	96,36	99,9
Silber	0,554	0,00007
Kupfer	0,315	0
Antimon	1,070	Spur
Arsen	1,22	Spur
Zink und Eisen	0,489	0

Silberraffinerie. In Bezug auf Silber ist eine Anlage von Möbius in Mexiko zu erwähnen, bei welcher 2 Maschinen der Firma Siemens und Halske mit einer Arbeitskraft von etwa 14 Pferdekr. arbeiten. In dieser Anlage wird das Silber elektrolytisch raffinirt. Das Silber ist jedoch bedeutend unreiner als die bei der elektrolytischen Raffinirung verwendeten Kupfersorten. Der Ertrag an reinem Silber beträgt täglich etwa 300 Kilogr. Vermuthlich ist in diesem Falle die Maschine nur in geringem Grade ausgenutzt (vgl. J. 1882. 1171).

Für die Raffinirung des Bleies und Silbers ist es erschwerend, dass sie keinen festen blechartigen Niederschlag bilden, sondern sich meist in Form feiner Zweige ansetzen. Bezügliche Versuche um Hartblei elektrolytisch zu Weichblei zu raffiniren ergaben, dass der Preisunterschied zwischen Weichblei und Hartblei nicht genügend gross ist, um der elektrolytischen Raffinirung Aussichten zu eröffnen [1].

Sonstiges. Eine fernere Anwendung bietet sich der Elektrolyse in der Gewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen, das Justiren der Münzplättchen [2], das Spitzen der Nadeln [3] und die Galvanoplastik [4].

Galvanoplastik. Elektrolytisch abgeschiedene Metalle lagern sich oft an der Kathode in zuammenhängender Form ab, so dass dasselbe von den Rändern der Form, auf welcher die Abscheidung geschah, losgetrennt werden kann und einen Abdruck der Form darstellt.

Die Bedürfnisse der Galvanoplastik sind nach Fröhlich in elektrischer Beziehung verhältnissmässig leicht zu befriedigen. Es hat sich bald herausgestellt, dass die verschiedenen Processe der Galvanoplastik sich wesentlich durch die am Bade verlangte Spannung unterscheiden und es ist daher zweckmässig, für die verschiedenen Spannungen verschiedene Maschinen zu construiren. Allerdings besteht durchaus kein Hinderniss, allen galvanoplastischen Maschinen dieselbe Spannung zu geben und zwar die höchste, welche bei diesen Processen vorkommt. Mit einer solchen Maschine lassen sich dann natürlich auch Bäder geringer Spannung betreiben, wenn man eine genügende Anzahl derselben hinter einander schaltet. Dieses Hintereinanderschalten geht natürlich nur an, wenn der Betrieb ein einigermaassen gleichmässiger ist,

1) Eine 12pferd. Maschine soll in 24 Stunden 10 Tonnen Blei liefern, somit wenn 1 Pferdekr. stündlich 2 Kilogr. Kohlen erfordert, für 1000 Kilogr. Blei etwa 60 Kilogr. Kohlen.

2) J. 1881. 130; 1884. 1307.

3) Dingl. polyt. Journ. 173. 433; 175. 134; 178. 204; 254. 210.

4) J. 1874. 159; 1880. 145; 1881. 135; 1882. 299; 1883. 231; 1884. 1320. Vgl. A. Ledebur: Die Metallbearbeitung auf chemisch-physikalischem Wege (Braunschweig 1882).

d. h. die Fläche der in den Bädern hängenden Gegenstände nicht wesentlich wechselt, da sonst die Veränderung der Oberfläche in einem Bade auf den Niederschlag im anderen Bade einwirken würde. Obschon bei vielen grösseren Anlagen dieser Art der Betrieb regelmässig genug ist, um Bäder hinter einander zu schalten und mit einer einzigen Maschine die verschiedensten Bäder zu betreiben, können sich doch die Galvanoplastiker nur sehr schwer zu Einrichtungen dieser Art entschliessen. Es ist bloss die Macht der Gewohnheit und rührt offenbar davon her, dass bei den unregelmässigen kleineren Betrieben die Parallelschaltung allerdings geboten ist.

Zu einer guten Verkupferung, welche alle Erhebungen und Senkungen der Oberfläche genau wiedergibt, sind ungefähr 30 Ampère auf 1 Quadratmeter erforderlich. Wird mittels dieses Stromes z. B. ein Bildstock von 5 Millim. Dicke niedergeschlagen, so dauert diese Arbeit ungefähr 1500 Stunden. Diese Zeit kann sehr bedeutend abgekürzt werden, wenn man jene Stromstärke nur zu Anfang, wo es sich um genaue Abformung handelt, anwendet, später aber auf das 10- oder 20-fache verstärkt. Die hinteren Schichten des Kupferniederschlages werden dann allerdings etwas körnig und knollig, aber die Festigkeit und Drucksicherheit des Bildstockes wird dadurch nicht beeinträchtigt.

Die Form (das Modell oder die Matrize), auf welcher die Ablagerung vor sich gehen soll, darf aus keinem Metall bestehen, welches von der Lösung angegriffen wird, bei Kupfer z. B. namentlich nicht aus Zinn, Zink oder Eisen. Meist benutzt man Formen aus Papiermasse, welche durch einen Ueberzug von Graphit oder Schwefelsilber leitend gemacht werden. Von grosser Wichtigkeit ist die Galvanoplastik für die Herstellung von Matrizen für die Schriftgiesserei, von Stereotypplatten, zur Vervielfältigung von Holzschnitten, zur billigen und getreuen Wiedergabe von kunstgewerblichen Gegenständen (Bildsäulen, Schmuckkästchen, Denkmünzen, Briefbeschwerer, Serviettenringe, Leuchter, Becher, Krüge, Vasen u. s. w.) geworden.

Vergoldung, Versilberung u. s. w.

Um Gegenstände von Kupfer, Bronze, Messing, Tombak, Glockenmetall, Neusilber u. s. w. auf galvanischem Wege mit einer dünnen Schicht eines anderen Metalles zu überziehen, muss die Oberfläche derselben vollkommen gereinigt sein. Das Reinigen geschieht durch Eintauchen des Gegenstandes in siedende Natronlauge, wodurch das Fett und der Schmutz aus den Vertiefungen entfernt werden.

Um eine geeignete Goldlösung zu bereiten, löst man 100 Grm. Cyankalium in einen Liter destillirten Wasser. Für diese Lösung löst man 7 Grm. Feingold in Königswasser, dampft im Wasserbade vorsichtig zur Trockne, löst den Rückstand in etwas destillirtem Wasser und setzt die Flüssigkeit zu der Lösung des Cyankaliums. Da die Lösung des Goldchlorids, welches sich durch Auflösen von Gold in Königswasser bildet, trotz des Abdampfens noch freie Säure enthalten kann, die aus der Cyankaliumlösung Blausäure entwickelt, so hat man vorgeschlagen, das Gold aus seiner Lösung mittels Eisenvitriol zu fällen, das fein zertheilte Gold auf einem Filter zu sammeln, mit destillirtem Wasser auszuwaschen und dann in die erwärmte Cyankaliumlösung zu bringen, in der sich das Gold löst. Die Lösung zum Versilbern stellt man dar, indem man gut ausgewaschenes, frisch gefälltes Chlorsilber in Cyankaliumlösung (100 Grm. Cyankalium auf 1 Liter Wasser) einträgt, so viel sich darin aufzulösen vermag, und zu dieser Lösung eine gleiche Menge Cyankaliumlösung setzt.

Die galvanische Versilberung ist auf Kupfer, Glockengut, Messing, Tombak, Roh- und Stabeisen direkt mit gutem Erfolge ausführbar; Zinn, Zink und polirter Stahl müssen dagegen vorher galvanisch verkupfert werden, wenn die Versilberung dauerhaft sein soll. Sehr beliebt sind gegenwärtig die aus Neusilber (und Britanniametall) hergestellten und galvanisch versilberten Gegenstände, welche unter dem Namen Alfenide (Chinasilber, vergl. S. 54) in dem Handel vorkommen. Auf 1 Quadratmeter Metallfläche hat man von 1,0 bis zu 22,0, ja selbst 240 Grm. Silber niedergeschlagen, so dass die Dicke der Silberschicht mithin $^1/_{9400}$, $^1/_{450}$, $^1/_{42}$ Millimeter betrug. Man gibt den galvanisch versilberten Metallwaaren in England einen schwachen Ueberzug von Palladium zur Verhütung des Schwarzwerdens durch Schwefelwasserstoff.

Zur galvanischen Verkupferung verwendet man eine Auflösung von Kupferoxyd in Cyankalium oder nach Weil eine Lösung von 350 Grm. Kupfersulfat, 1500 Grm. Kalium-Natriumtartrat (Seignettesalz), 400 bis 500 Grm. Aetznatron in 10 Liter Wasser gelöst.

Oudry's Verfahren der galvanischen Verkupferung von Eisen unterscheidet sich von der gewöhnlichen galvanischen Verkupferung dadurch, dass das Kupfer nicht unmittelbar auf das Eisen gefällt, sondern dass dieses vorerst mit einer für Wasser und saure Flüssigkeiten undurchdringlichen Hülle überzogen und diese sodann durch Einreiben von Graphit für den galvanischen Strom leitend gemacht wird, und dadurch, dass das Ausfällen des Kupfers in der Regel so lange fortgesetzt wird, bis eine Kupferschicht von 1 bis 2 Millimeter Dicke gebildet ist, wodurch die Verkupferung sehr dauerhaft wird. Die Oberfläche der Artikel, welche verkupfert werden sollen,

bedarf nicht erst einer oft mühsamen Reinigung von Eisenoxyd, sondern sie wird nur allenfalls mit Meisel und Feile ausgeglichen und mit einer Bürste aus Eisendraht gereinigt. Hierauf werden dieselben mit einer gut deckenden und schnell trocknenden Farbe zwei Mal gestrichen, deren färbender Bestandtheil meistens aus Mennige besteht, und sonach wird der Ueberzug mit Graphit gut eingerieben.

Zum Verzinken des Eisens kann man eine Lösung von Zinksulfat anwenden. Das mit einer Zinkhaut überzogene Eisen führt den Namen galvanisirtes Eisen; dasjenige, welches im Handel diesen Namen führt, ist jedoch nicht auf galvanischem Wege mit Zink überzogen, sondern auf gewöhnlichem Wege verzinktes Eisen.

Um eine gleichzeitige Fällung von Kupfer und Zink, bezieh. eine Bildung von Messing oder Tombak zu erreichen, muss man nach R. Böttger dafür sorgen, dass das Zink in der Lösung stark vorherrscht. Am besten eignet sich hierzu eine warm bereitete Auflösung von 2 Grm. schwefelsaurem Kupfer und 14 Grm. schwefelsaurem Zink in 464 Kubikcentim. Wasser mit 20 Grm. Cyankalium. Mit einer Messingplatte als Anode erhält man damit die schönsten Messing- und Tombaküberzüge auf Kupfer, Eisen, Stahl und dergleichen Metallen.

Zum Verzinnen wendet man eine Zinnauflösung an, welche man dadurch gebildet hat, dass man als Zersetzungsflüssigkeit Aetznatronlauge, als Kathode ein Eisenblech, als Anode eine Zinnstange benutzt.

Seit einer Reihe von Jahren pflegt man gestochene Kupferplatten mit Eisen zu überziehen (zu verstählen), um solche für längeren Gebrauch tauglich zu machen. Dies geschieht, indem man ein Bad von Eisenvitriol und Salmiak anwendet und eine Eisenplatte als Anode verwendet. Die so verstählten Platten zeigen eine grauweisse glänzende Farbe. Ist die zwar sehr dünne, aber dennoch äusserst harte Eisenschicht, welche 5000 bis 15 000 Abdrücke aushält, abgenutzt, so kann die nämliche Platte beliebig oft von Neuem verstählt werden, ohne dass sie irgendwie darunter leidet.

Das Vernickeln von Eisen, Stahl, Kupfer, Messing u. dgl. auf galvanischem Wege von R. Böttger schon 1846 in Vorschlag gebracht, soll den damit überzogenen Metallen nicht nur Schutz vor der Oxydation und schöneres Aussehen gewähren, sondern auch die weicheren Metalle vor der mechanischen Abnutzung schützen.

Nach Künzel wird möglichst kupfer- und arsenfreies Nickel in Schwefelsäure gelöst und die saure Lösung in eine Lösung von Ammoniumsulfat gegossen, wobei, wenn die Lösungen nicht gar zu verdünnt und hinreichend sauer waren, fast alles Nickel als reines Nickelammoniumsulfat ausfällt oder auskrystallisirt, während etwa im Nickel enthaltenes Kobalt, Eisen oder Kupfer in Lösung bleiben. Der Krystallbrei wird mit kaltem Wasser etwas gewaschen und dann in kochendem Wasser gelöst, die Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt und das Doppelsalz krystallisiren gelassen, oder die Lösung wird sogleich der Art mit Wasser verdünnt, dass sie bei 20 bis 25° concentrirt ist. Eine solche bei 20 bis 25° concentrirte Lösung dieses neutralen Ammoniumdoppelsalzes dient als Vernickelungsbad, welches sich bei einer Elektrode aus reinem Nickel stets selbst ersetzt, stets seine Neutralität behält und immer gleichmässige Produkte liefert; es ist hierbei nur zu bemerken, dass die Temperatur des Bades immer nahezu die gleiche bleiben muss, sinkt die Temperatur stark, so krystallisirt Nickelsalz auf die zu vernickelnden Gegenstände aus, die Krystalle werden zu Nickel reducirt und in Folge dessen wird der Nickelüberzug nicht gleichmässig fest anhaftend, sondern schiefert sich ab.

Die Vernickelung von Eisen und Stahl ist am Platze bei Wagenfabriken, bei allen dem Anlaufen oder Rosten ausgesetzten Maschinentheilen, insbesondere an Feuerspritzen, Pumpen u. dergl., beim Thürschloss, bei den Thürbeschlägen, Buchbeschlägen, Schiesswaffen, Werkzeugen aller Art, bei Schlüsseln, Korkziehern, chirurgischen Instrumenten, Bajonetten, Helmen, Harnischen, Sporen, Geschirrketten der Pferde und Tischmessern. In neuerer Zeit hat das Eisenwerk Lauchhammer (Provinz Sachsen) gezeigt, dass auch Gussöfen sich durch einen Nickelüberzug verschönern lassen.

Das Aetzen auf galvanischem Wege.

Zum Aetzen auf galvanischem Wege wird in die mit Aetzgrund bedeckte Kupferplatte die beabsichtigte Zeichnung bis auf das blanke Metall einradirt, und darauf als positive Elektrode einer conconstanten Kette in Kupfervitriollösung, einer anderen als negative Elektrode dienenden blanken Kupferkette gegenübergestellt.

Metallochromie.

Zur Metallochromie oder galvanischen Metallfärbung bringt man in eine gesättigte Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali eine Platte, die mit der Anode einer galvanischen Batterie in Verbindung steht, während ihr gegenüber eine Platinplatte als Kathode dient; es wird auf der Platte Bleisuperoxyd abgelagert und die Farbe ändert sich mit der Dicke der Schicht. Die Metallochromie findet Anwendung zur Verzierung von Gegenständen aus Kupfer,

Tombak und Messing, welche vorher eine dünne galvanische Vergoldung empfangen haben. Die Hauptfarbe ist grün oder purpurroth, welche in Nebenfarben (hellroth, blau, violet, gelb) übergeht. Anstatt der Lösung des Bleioxydes in Aetzkali kann man auch eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Kupfervitriol und Kandiszucker in Wasser anwenden.

Elektrotypie. Um Lettern auf galvanischem Wege zu vervielfältigen, wird der Lettersatz an den Rändern mit Wachs umgeben, davon ein galvanoplastischer Abdruck erzeugt und die einzelnen Matrizen mit einer Scheere ausgeschnitten. Auf der Rückseite werden dieselben verzinnt und mit Lettermetall zur gehörigen Dicke ausgegossen. Zur Erzeugung von Stereotypplatten und zur Copirung von Holzschnitten ist Guttapercha oder auch Papierbrei als Material zur Matrize besonders geeignet.

Glyphographie. Die Glyphographie ist eine Anwendung der Galvanoplastik, um Holzschnitte nachzuahmen. Seitdem die galvanisch in Kupfer oder Eisen abgeformten Holzschnitte als Clichés allgemein Anwendung gefunden, hat die Glyphographie allen Boden verloren.

II. Abschnitt.

Die Metallverbindungen.

Eisenverbindungen.

Eisenvitriol. Der Eisenvitriol (grüner Vitriol, Kupferwasser, schwefelsaures Eisenoxydul, Ferrosulfat), $FeSO_4 . 7H_2O$, kommt in grünlichen Krystallen im Handel vor, die einen zusammenziehenden, tintenartigen Geschmack besitzen, an der Luft leicht verwittern und sich dabei mit einem gelben Pulver (basischem Ferrisulfat) überziehen, zu welchem zuletzt die Krystalle gänzlich zerfallen.

Da die Alaunerze stets Schwefelkies, FeS_2, enthalten, welcher durch Verwittern und Rösten in schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd übergeht, so erhält man den Eisenvitriol sehr häufig als Nebenprodukt bei der Alaunfabrikation, indem man die eisenhaltigen Mutterlaugen abdampft und krystallisiren lässt. In einigen Gegenden, wie zu Goslar am Harz, gewinnt man zuerst durch Abdampfen der Flüssigkeit, die man durch Auslaugen der verwitterten Kiese erhalten hat, Eisenvitriol, und setzt zu der zurückgebliebenen Lösung eine Kali- oder Ammoniakverbindung, um daraus Alaun zu gewinnen. — Aus Stein- und Braunkohlenlagern, in denen sich häufig Schwefelkies und Magnetkies in grosser Menge findet, gewinnt man den Eisenvitriol, indem man in einer mit Lehm wasserdicht gemachten Grube das Erz ausbreitet und dort jahrelang liegen lässt. Die Grube ist nach der einen Seite zu geneigt, auf dieser Seite befindet sich ein ebenfalls wasserdichter Behälter. Wenn es auf diese Haufen (Bühnen) regnet, so löst das Wasser den entstandenen Eisenvitriol auf und fliesst in den Behälter, in welchem sich Eisenabfälle befinden, um das Eisenoxyd in Oxydul umzuwandeln und die freie Schwefelsäure abzustumpfen. Aus diesem Behälter pumpt man die Lösung in die Abdampfpfannen, in welchen sie zur Krystallisation abgedampft wird. — In Gegenden, in welchen vortheilhaft aus Schwefelkies Schwefel destillirt werden kann, benutzt man den abdestillirten Schwefelkies, Schwefelbrand, durch Verwitternlassen und Auslaugen auf Eisenvitriol.

Aus den zur Eisenvitriolfabrikation verwendeten Erzen gehen natürlicherweise mancherlei fremde Bestandtheile in den Eisenvitriol über, die denselben verunreinigen. Bei der Verarbeitung der Cementwässer auf Kupfer und bei der hydrometallurgischen Kupfergewinnung erhält man häufig Eisenvitriol als Nebenprodukt. Zuweilen stellt man den Eisenvitriol aus Eisenabfällen (z. B. den eisenhaltigen Rückständen von der Reduction des Nitrobenzols in den Anilinfabriken) und besonders Weissblechabfällen (bei denen auch die geringe Menge des anhaftenden Zinns — 3 bis 5 Proc. wieder gewonnen wird) und Kammersäure oder solcher Schwefelsäure dar, welche bereits zur

Reinigung von Rohpetroleum, in den Anilinfabriken zur Darstellung des Nitrobenzols u. dgl. gedient hat. Auf den Hüttenwerken bei Freiberg gewinnt man ihn als Nebenprodukt bei der Reinigung der metallurgischen Schwefelsäure, indem man den zum Fällen der Arsenigsäure erforderlichen Schwefelwasserstoff aus einem Stein, zum grössten Theil aus Eisenmonosulfuret bestehend, und Schwefelsäure entwickelt.

Die im Grossen erhaltene Eisenvitriollösung wird in die Krystallisirgefässe gegossen, in welche man gewöhnlich Holzstäbe oder Strohhalme gestellt hat. Die an den Stäben sich absetzenden Krystalle bilden den sogenannten Traubenvitriol. Die am Boden und an den Wandungen befindlichen Krystalle, die Tafeln, sind minder schön krystallisirt. Durch verschiedene Metallsalze verunreinigt, existirt im Handel eine fast dunkelbraune Art von Eisenvitriol, der sogenannte Schwarzvitriol, der aber auch zuweilen auf den Hütten angefertigt wird, indem man grünen Eisenvitriol durch einen Aufguss von Erlenblättern oder Galläpfeln schwarz färbt.

Anwendung des Eisenvitriols. Der Eisenvitriol dient als Desinfectionsmittel, in der Färberei zum Schwarzfärben, indem das Oxydul des Eisenvitriols sich zu Oxyd oxydirt, und in diesem Zustande durch die in den Galläpfeln, der Eichenrinde, dem Quercitron, dem Gelbholz, dem Fisetholz u.s.w. enthaltene Gerbsäure in gerbsaures Eisenoxyd verwandelt wird; es wird ferner angewendet zur Bereitung von Tinte, zum Desoxydiren des Indigs (Bereitung der kalten Küpe oder Vitriolküpe), zum Reinigen des Leuchtgases, zum Fällen des Goldes aus seinen Lösungen; zur Darstellung von Berlinerblau und zum Blaufärben, zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure und noch zu vielen anderen Zwecken, so z. B. in der nassen Kupfergewinnung nach dem Verfahren von Hunt und Douglas.

Eisenmennige. Die Eisenmennige *(minium de fer)*, welche seit einiger Zeit zum Anstreichen als Ersatzmittel der gewöhnlichen Mennige empfohlen worden ist, besteht aus Eisenoxyd und Thon und erscheint als ein feines Pulver von dunkelrothbrauner Farbe. Man erhält sie zweckmässig aus den Pyritröstrückständen.

Blutlaugensalz. Das gelbe Blutlaugensalz (Ferrocyankalium, Kaliumeisencyanür oder Blausalz), $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ [1]), krystallisirt in luftbeständigen grossen, blass citronengelben Prismen, die ausgezeichnet spaltbar und nicht giftig sind, bitterlich süss schmecken, sich in 4 Th. kaltem und 2 Th. siedendem Wasser, aber nicht in Alkohol lösen.

Im Grossen stellt man das Blutlaugensalz dar, indem man thierische Abfälle, wie Horn, Blut, Klauen, Wollstaub, Lederabschnitte, Schlappen, Schlichtspäne der Gerber, Flechsen, im verkohlten Zustande mit Potasche in eisernen Gefässen glüht. Man nimmt entweder auf 100 Th. Potasche 75 Th. einer solchen Kohle, oder auf 100 Th. Potasche 400 Th. Hornkohle und 10 Th. Eisenfeile. Das Zusammenschmelzen der Rohstoffe geschieht im geschlossenen gusseiserner Kessel *a* (Fig. 66) von 1,2 Meter Durchmesser in der Länge und 0,8 Meter in der Breite. Vorn befindet sich eine Mündung mit einem kurzen, nach aussen etwas geschweiften Hals und hinten ein kegelförmiger dreieckiger Zapfen. Die Muffel ist in etwas geneigter Lage in einen Ofen so eingemauert dass der Bauch in dem Ofenraum frei liegt und auf der untern und obern Seite von der vom Rost *b* aufsteigenden Flamme getroffen wird. Die Maueröffnung *g* ist durch eine eiserne Platte *m* geschlossen, wobei jedoch die der Birne entströmenden Gase ungehindert mit dem Rauch durch *c* nach dem Schornstein *e* entweichen können. In der über dem Schmelzkessel befindlichen Pfanne *i* wird später die Lauge verdampft. Da diese Muffeln sehr bald durchlöchert sind, so ist ihr Gebrauch sehr kostspielig. Durch Umdrehen der Muffel im Ofen, sodass die durchlöcherte Stelle nach oben kommt, und Verschmieren derselben mit Lehm kann sie allerdings noch einige Zeit benutzt werden. Diese Gefässe sind jedoch jetzt fast überall durch gusseiserne Kessel ersetzt, welche die Sohle eines Flammenofens bilden. Die Schale *a* (Fig. 67) hat einen Durchmesser von 1 bis 1,8 Meter und einen etwa 10 Centim. hohen Rand. Auf den Rost *b* in einer Schachtfeuerung wird das Brennmaterial geworfen, dessen luftfreie

1) J. 1880. 386; 1881. 195; 1882. 513; 1883. 491; 1884. 470.

Flamme über die Feuerbrücke *g* in den Schmelzraum und dann nach dem etwas tiefer liegenden Fuchs *c* in den Schornstein *e* geht, wenn man es nicht vorzieht, die Verbrennungsgase vorerst unter eine oder zwei Abdampfpfannen zu führen. Die erhaltene schwarze Schmelze wird mit siedendem Wasser ausgezogen. Die so erhaltene Rohlauge oder Blutlauge gibt nach dem Eindampfen beim Erkalten Blutlaugensalz,

Fig. 66.

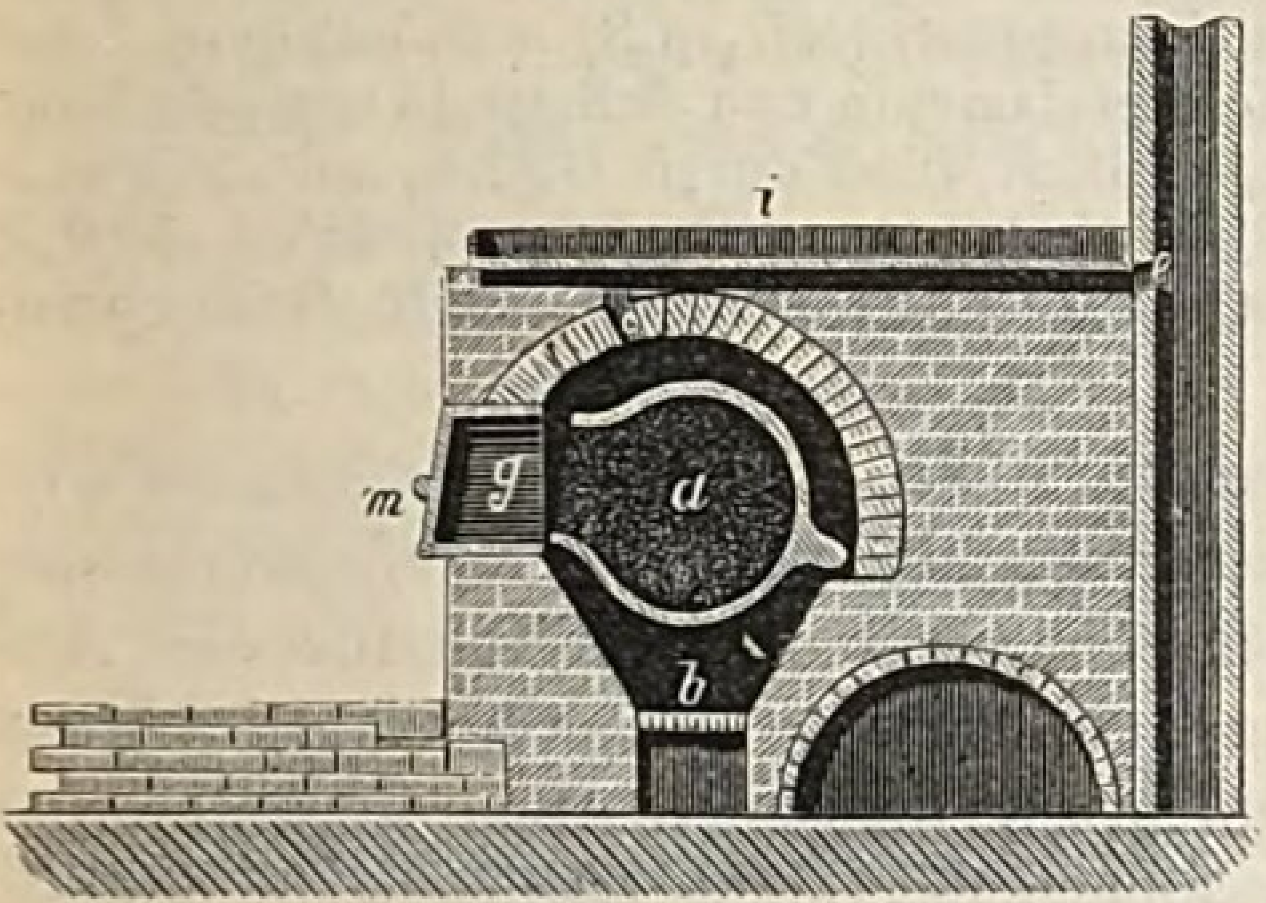
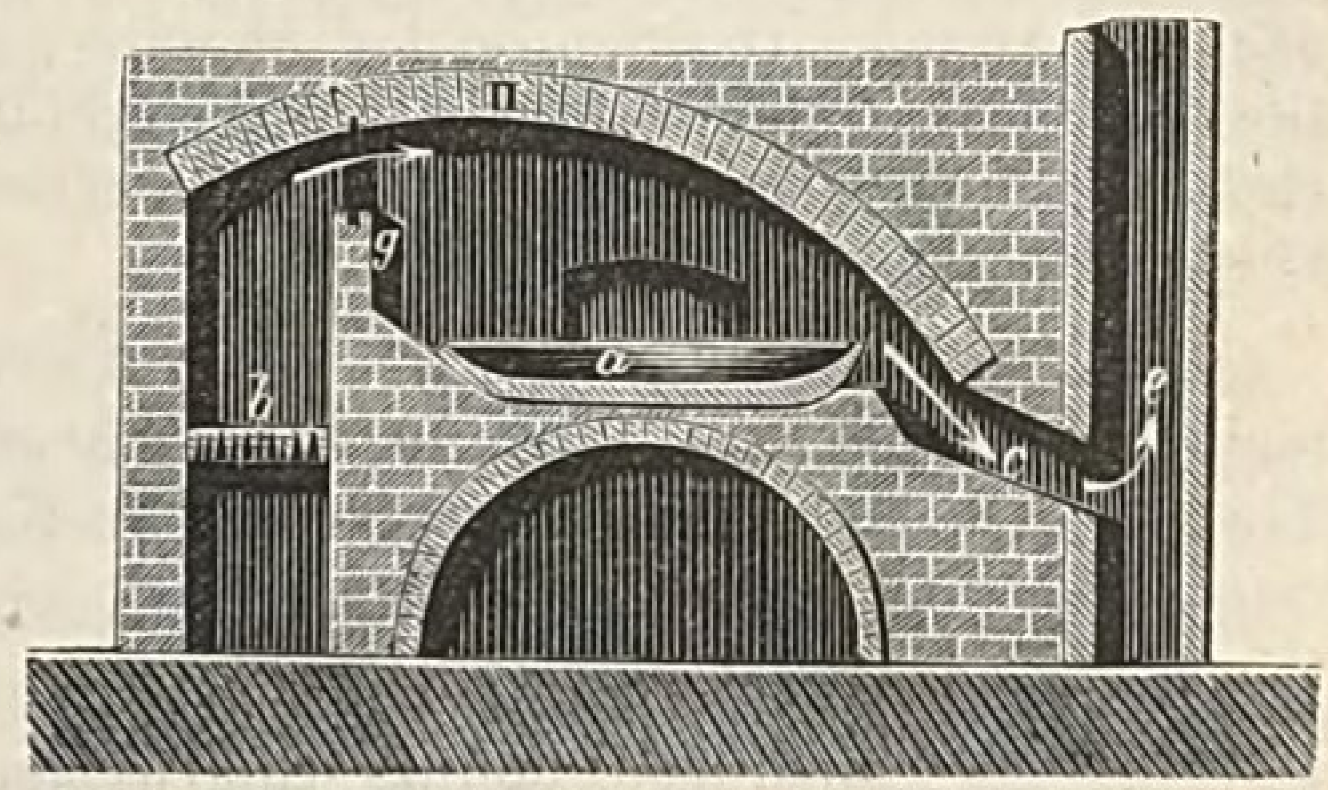


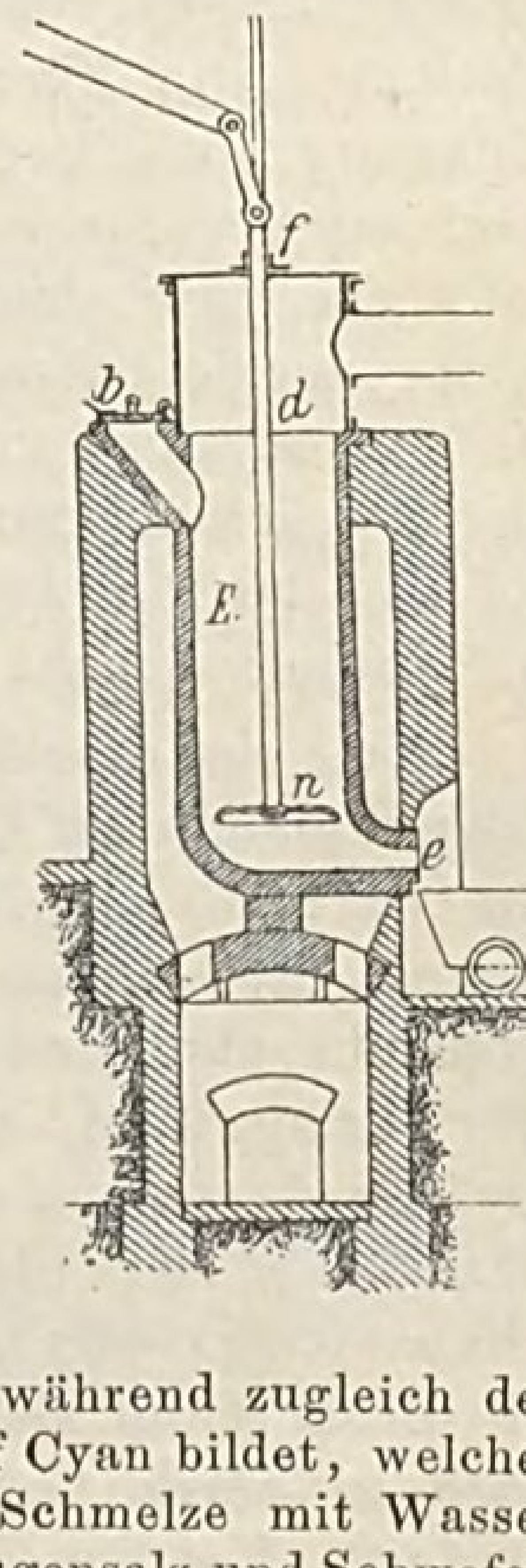
Fig. 67.



welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Die ausgelaugten Rückstände (die Schwärze oder der Satz) werden als Dünger, namentlich als Entfärbungsmittel des Paraffins u. dgl. verwendet.

Nach C. Engler entstehen bei der Fabrikation von Blutlaugensalz dadurch grosse Verluste, dass die Stickstoff haltigen organischen Stoffe auf der flach ausgebreiteten geschmolzenen Potasche schwimmen und verbrennen, dass ferner die entwickelten Stickstoff haltigen Gase nur durch eine dünne Schicht Potasche streichen, so dass ein Theil derselben ungenutzt entweicht. Um dies zu vermeiden, wird die Potasche in einem 2 Meter hohen und 0,6 Meter weiten Kessel *E* (Fig. 68) geschmolzen und die Stickstoff haltigen Massen durch einen Kolben *n* bis auf den Boden der Masse niedergedrückt. Der Kolben besteht aus einer geränderten, starken, mehrfach durchlöcherten Blechscheibe, deren bei *f* geführte Stange *d* mit Hilfe eines Gegengewichtes gehoben und gesenkt wird. Beim Betriebe werden 300 Kilogrm. Potasche im Cylinder zum Schmelzen gebracht und darauf bei gehobenem Kolben die Stickstoff haltigen Körper in kleinen Posten durch *b* eingetragen. Durch das Senken des Kolbens wird die Masse zum Boden gedrückt. Man fährt hierauf mit dem Einwerfen fort, bis das gesammte Material eingeschmolzen ist. Alsdann wird noch kurze Zeit scharf geheizt, die Schmelze bei *e* in untergestellte Wagen abgezogen und sofort eine neue Beschickung gegeben. Aus den entweichenden Dämpfen werden die Russtheile im Wasserreinigungskasten niedergeschlagen; das Ammoniak wird im Koksthurme verdichtet.

Fig. 68.



Durch die Einwirkung der Kohle entsteht Kalium und Schwefelkalium, ferner kleine Mengen von Schwefelcyankalium. Das Schwefelkalium gibt seinen Schwefel an das Eisen ab und bildet Schwefeleisen, während zugleich der Stickstoff der Kohle durch Veranlassung des Kaliums mit dem Kohlenstoff Cyan bildet, welches mit dem Kalium zu Cyankalium zusammentritt. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser zersetzen sich Cyankalium und Schwefeleisen gegenseitig, wodurch Blutlaugensalz und Schwefelkalium entsteht, welches aufgelöst in der Mutterlauge zurückbleibt ($6KCN + FeS = K_2S + K_4FeCy_6$). Nach E. Meyer ist es vortheilhafter, zur Ueberführung des Cyans in Ferrocyan

statt Schwefeleisen Eisencarbonat zu nehmen. Das Ferrocyankalium krystallisirt überdies aus Lösungen, die frei von Schwefelkalium sind, viel vollständiger und reiner. R. Hoffmann hat beobachtet, dass sich beim langsamen Erkalten der Schmelzkuchen oft reines Cyankalium abscheidet.

Man hat auch versucht, durch die Einwirkung von Ammoniak auf glühendes Kaliumcarbonat, sowie unter Mitwirkung des Stickstoffs der atmosphärischen Luft Cyanverbindungen zu erzeugen (J. 1884. 472). Ob mit Erfolg, steht dahin. Nach dem Verfahren von Gélis (1861) stellt man Blutlaugensalz durch gegenseitige Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelammon dar; das so erhaltene Sulfocarbonat, $(NH_4)_2CS_3$, wandelt man durch Schwefelkalium in Schwefelcyankalium um, wobei Schwefelammon und Schwefelwasserstoff verflüchtigt werden. Das Schwefelcyankalium, CNSK, endlich wird durch Glühen mit Eisen in Blutlaugensalz (und Schwefeleisen) übergeführt: $6CNSK + 6Fe = K_4FeCy_6 + 5FeS + K_2S$. Neuerdings wird das Verfahren in verbesserter Form von J. Tscherniak und H. Günzburg fabrikmässig ausgeführt (J. 1882. 513).

Zur Gewinnung von Ferrocyankalium aus Gasreinigungsmasse wird nach H. Kunheim das Ammoniak mit Wasser ausgelaugt, mit Schwefelkohlenstoff der Schwefel, dann mit trocknem Kalk gemischt, wobei schon die für die Aufschliessung der unlöslichen Ferrocyanverbindungen äquivalente Menge Aetzkalk genügt. Die trockene Mischung wird nun entweder in einem geschlossenen Apparate unter fortwährendem Umrühren behufs theilweisen Austreibens des nicht löslichen Ammoniaks auf 40 bis 100° erwärmt, wobei das entweichende Ammoniak in bekannter Weise gewonnen wird, und hierauf die Masse einer methodischen Auslaugung mit Wasser unterworfen, wodurch direkt Ferrocyancalciumlaugen erhalten werden, oder man wendet zuerst eine methodische Auslaugung mittels Wasser an und erhält auf diese Weise eine ammoniakalische Ferrocyancalciumlauge. Diese Lauge wird sorgfältig neutralisirt und dann bis zum Aufkochen erwärmt, wobei eine schwer lösliche Ferrocyanverbindung herausfällt, welche wesentlich Ferrocyancalciumammonium, $Ca(NH_4)_2FeCy_6$, ist. Durch Behandlung mit Aetzkalk in geschlossenen Gefässen wird das Ferrocyancalciumammonium zersetzt, das entweichende Ammoniak gewonnen und eine reine Ferrocyancalciumlauge erhalten. Die Ferrocyancalciumlaugen können auf bekannte Weise durch Niederschlagung mit Eisenoxydulsalzen und nachheriger Oxydation auf Berliner Blau verarbeitet werden. Soll aus den Laugen aber Blutlaugensalz gewonnen werden, so stellt man aus denselben zunächst Ferrocyancalciumkalium her, indem man die Ferrocyancalciumlauge eindampft und mit so viel Chlorkalium versetzt, als zur Bildung von Ferrocyancalciumkalium, CaK_2FeCy_6, nöthig ist. Das genannte Doppelcyanür scheidet sich alsdann sowohl in der Kälte, als auch beim Erwärmen aus, wird abfiltrirt und von der Mutterlauge durch Auswaschen befreit. Durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat wird dann das Doppelcyanür in Blutlaugensalz übergeführt.

Von der Société anonyme de Croix wird aus Rübenmelasse erhaltenes rohes Trimethylamin auf Cyanide und Ferrocyanide verarbeitet. Nach dem Verfahren von Ortlieb und Müller wird das rohe Trimethylamin in kleinen Siederöhren verdampft, die Dämpfe werden durch rothglühende Retorten geleitet, wo sie in Blausäure, Cyanammonium und Kohlenwasserstoffe zerlegt werden. Dieses Gasgemisch geht durch eine Vorlage zu Absorptionsgefässen, deren erste Reihe verdünnte Schwefelsäure enthält. Die frei gewordene und die ursprünglich in dem Gasgemische frei vorhandene Blausäure gelangt mit den brennbaren Gasen in eine zweite Reihe von Behältern, in denen sie durch eine Lösung von kaustischem Alkali oder durch Kalkmilch gebunden wird und mit Leichtigkeit concentrirte Lösungen der Cyanide bildet, während die brennbaren Gase in einem Gasometer gesammelt und zu Beleuchtungszwecken benutzt werden. Um Ferrocyanverbindungen zu gewinnen, wird dem Alkalibade eine bestimmte Menge von reinem Eisenhydrate beigemischt, welches durch Fällen von Eisenchlorür mit Kalkmilch erhalten wird. Der Niederschlag wird in Filterpressen

von der Flüssigkeit getrennt und gewaschen, worauf die aus der Presse genommenen Kuchen vor Luftzutritt geschützt bis zum Verbrauche aufbewahrt bleiben. Das Verfahren wird gelobt (J. 1884. 473).

Anwendung des gelben Blutlaugensalzes. Das gelbe Blutlaugensalz dient in der Technik zur Darstellung des rothen Blutlaugensalzes, des Berliner Blaues, des Cyankaliums, zur Erzeugung von Blau und Braunroth in der Färberei, sowie zur oberflächlichen Umwandlung des Eisens in Stahl (Einsatzhärtung), seltener zur Fabrikation gewisser Sorten von Sprengpulver.

Rothes Blutlaugensalz. Das rothe Blutlaugensalz (Ferricyankalium, Kaliumeisencyanid oder Gmelins Salz), $K_6Fe_2Cy_{12}$ krystallisirt in wasserfreien, corallinrothen rhombischen Säulen, welche sich in 4 Th. Wasser lösen. Man stellt es dar, indem man durch eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes Chlorgas leitet, oder indem man fein zerriebenes gelbes Blutlaugensalz der Wirkung von Chlorgas aussetzt, wobei es häufig umgerührt, oder in einem Fasse, welches sich langsam um seine Achse dreht und in welches man das Chlorgas einleitet, bewegt werden muss. Sobald man bemerkt, dass das Chlor unabsorbirt durch die Masse hindurch geht, muss die Operation unterbrochen und das Pulver der Wirkung des Chlors entzogen werden. Man löst dann, in möglichst wenig Wasser, rothes Blutlaugensalz krystallisirt heraus, während Chlorkalium gelöst bleibt: $2K_4FeCy_6 + Cl_2 = 2KCl + K_6Fe_2Cy_{12}$. Nach E. Reichardt (1869) lässt sich das Chlor mit gutem Erfolge durch Brom ersetzen [1]).

Das rothe Blutlaugensalz dient hauptsächlich zum Blaufärben von Wollstoffen und (mit Natron oder Kalilauge gemischt) als Aetzmittel (Mercer's Liquor) in der Kattundruckerei, um auf indigblau gefärbten Zeugen weisse Muster hervorzubringen. In letzterer Hinsicht wirkt es wie ein Ozonid, indem es sich in Ferrocyankalium zurückverwandelt. Man verwendet das Ferridcyankalium auch zur Erzeugung von Anilinschwarz und Anilinviolet. Den sogenannten Holzfarben (mit Blau- und Rothholz) gibt es in Folge von Oxydation lebhaftere Töne.

Cyankalium. Das Cyankalium, KCy, findet in der galvanischen Vergoldung und Versilberung und als Reductionsmittel der Metalloxyde vielfache Anwendung. Ausserdem wird es in neuerer Zeit vielfach zur Herstellung des *Grénat soluble* (isopurpursaures Kalium) aus Pikrinsäure und der Kresylpurpursäure aus dem Trinitrokresol benutzt. Man erhält es, indem man getrocknetes Blutlaugensalz in einem Porzellantiegel erhitzt, so lange noch Stickstoffgas entweicht. Am Boden des Tiegels sondert sich Kohleneisen (Eisenbicarburet) ab, während das darüber stehende Cyankalium abgegossen wird: $K_4FeCy_6 = 4KCy + FeC_2 = 2N$. Aus 10 Th. Blutlaugensalz erhält man 7 Th. Cyankalium. Dass das Cyankalium als Hohofenprodukt sich bildet, ist Seite 17 erwähnt worden. Nach Liebig's Methode erhitzt man ein Mol. Blutlaugensalz mit einem Mol. kohlensaurem Kalium: $K_4FeCy_6 + K_2CO_3 = 5KCy + KCNO + CO_2 + Fe$. 10 Th. Blutlaugensalz geben nach diesem Verfahren 8,8 Th. Cyankalium, das mit 2,2 Th. cyansaurem Kalium gemengt ist. Durch Zusatz von Kohle während des Glühens wird ein Theil des Kaliumcyanates zu Cyankalium reducirt. Für technische Zwecke ist nach R. Wagner ein Gemenge von Cyankalium mit Cyannatrium (Cyansalz genannt) bedeutend wohlfeiler. Man stellt es dar, indem man 8 Th. trocknes gelbes Blutlaugensalz mit 2 Th. trockenem Natriumcarbonat und 0,20 Th. Holzkohlenpulver zusammenschmilzt. Die Masse schmilzt sehr bald und das Eisen des Blutlaugensalzes sondert sich vollständig und leicht von der dünnflüssigen Masse ab. Das so dargestellte Cyansalz wird an der Luft minder leicht zersetzt als das Cyankalium und lässt sich bei weit niedrigerer Temperatur darstellen. Ein sehr reines Cyansalz erhält man nach Erlenmeyer durch Zusammenschmelzen von entwässertem Blutlaugensalz mit Natrium $2K_4FeCy_6 + 4Na = 8KCy + 4NaCy + 2Fe$. Beachtenswerth für die Entstehung des Cyankaliums ist die Beobachtung Berthelot's, dass Acetylenkalium C_2K_2 durch Absorption von Stickstoff in der Gühhitze in Cyankalium übergeht: $C_2K_2 + 2N = 2KCN$.

Berliner Blau. Berliner Blau, Eisencyanürcyanid. Man unterscheidet drei verschiedene Sorten Berlinerblau, die sich von einander durch ihre Bereitungsweise und ihre Zusammensetzung unterscheiden, nämlich das neutrale, das basische Berlinerblau und ein Gemisch von beiden.

1) G. Lunge empfiehlt die Oxydation mit Bleisuperoxyd und Einleiten von Kohlensäure nach $2K_4FeCy_6 + O + H_2O = K_6Fe_2Cy_{12} + 2KOH$ (J. 1881. 387).

Das neutrale Berlinerblau (Pariserblau, Miloriblau, Erlangerblau, Hamburgerblau) Fe_5Cy_{12} wird erhalten, indem man eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz in eine Lösung von Eisenchlorid oder in die eines Eisenoxydsalzes giesst. Es bildet sich ein prächtig blauer, sehr voluminöser Niederschlag, welcher sich aber nur schwierig auswaschen lässt und stets eine gewisse Menge gelbes Blutlaugensalz enthält, das durch Auswaschen nicht entfernt werden kann (J. 1877. 409).

Das basische Berlinerblau entsteht durch Fällen von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenoxydullösung, wodurch ein weisser Niederschlag von Ferro-Ferrocyanür (Fe_2FeCy_6) sich bildet, welcher an der Luft oder durch oxydirende Mittel blau wird, indem ein Theil des Eisens sich oxydirt, wodurch ein anderer Theil Eisencyanür jenes Cyan aufnimmt und dadurch in Cyanid übergeht, welches sich mit dem übrig gebliebenen Cyanür zu Berlinerblau vereinigt, welchem Eisenoxyd beigemischt ist. Die Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser ist durch einen Gehalt an Blutlaugensalz bedingt.

Da man im Fabrikbetriebe aber weder reines Eisenoxydul- noch ein reines Eisenoxydsalz anwendet, sondern immer ein oxydhaltiges Eisenoxydulsalz, so besteht der Niederschlag anfangs immer aus einem Gemenge von neutralem Berlinerblau mit weissem Eisencyanür, welches später in basisches Berlinerblau übergeht. Das Berlinerblau des Handels ist daher immer ein Gemisch von neutralem mit basischem Berlinerblau in wechselnden Verhältnissen. Als Eisenoxydulsalz wendet man allgemein Eisenvitriollösung an, die durchaus frei von Kupfer sein muss, indem Kupfersalz mit Blutlaugensalz einen chocoladenbraunen Niederschlag geben.

Darstellung von Berlinerblau. Bei der Darstellung von Berlinerblau unter Anwendung des Chlor im Königswasser zur Zersetzung des weissen Niederschlages aus Blutlaugensalz und Eisenvitriol muss der Eisenvitriol möglichst oxydfrei sein. Es muss ferner die Blutlaugensalzablösung noch heiss niedergeschlagen werden, damit eine Oxydation des Niederschlages und die dadurch herbeigeführte vorzeitige Bläuung desselben so viel als thunlich vermieden werde. Deshalb muss auch der weisse Niederschlag sogleich und zwar möglichst schnell abfiltrirt werden. Nur das durch oxydirende Einwirkung des Chlors, der Salpetersäure u. dgl. auf den weissen Niederschlag entstandene Blau besitzt die erforderliche Stärke der Farbe, während der an der Luft blau gewordene Niederschlag, selbst wenn er durch Behandlung mit Salzsäure von dem beigemengten Eisenoxydulhydrat befreit wurde, stets eine wenig ausgiebige Farbe liefert. Nach einem anderen Verfahren geschieht das Anbläuen des weissen Niederschlages durch Eisenchlorid (oder schwefelsaures Eisenoxyd), welches dadurch zu Eisenchlorür (oder schwefelsaurem Eisenoxydul) reducirt wird, das man darauf anstatt des Eisenvitriols zur Herstellung des weissen Niederschlages benutzt. Eine andere Methode gründet sich darauf, dass das Anbläuen des weissen Niederschlages auch durch eine Auflösung von Manganchlorid, Mn_2Cl_6, zu bewirken ist. Das Vortheilhafte dieser Methode ist lediglich durch örtliche Verhältnisse bedingt. Auch ein Gemisch von Kalumdichromat mit Schwefelsäure lässt sich zum Anbläuen des weissen Niederschlages anwenden, indessen ist auch diese Methode nur unter gewissen Bedingungen anzuempfehlen. Sehr beachtenswerth ist das Brom als Mittel zum Anbläuen des weissen Niederschlages.

Turnbull's Blau. Turnbull's Blau, Fe_5Cy_{12}. Wird eine Lösung von rothem Blutlaugensalz mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, deren Menge jedoch nicht zu vollständiger Zersetzung des rothen Blutlaugensalzes hinreicht, so erhält man den in England unter dem obigen Namen bekannten Niederschlag, der wesentlich aus Ferro-Ferridcyanür besteht, ausserdem auch noch chemisch gebundenes gelbes Blutlaugensalz enthält: $K_6Fe_2Cy_{12} + 3FeSO_4 = 3K_2SO_4 + Fe_3Fe_2Cy_{12}$. Nach Gintl ist Turnbullblau lediglich Berlinerblau (J. 1880. 390).

Lösliches Berlinerblau. Lösliches Berlinerblau. Da das gewöhnliche Berlinerblau seiner Unlöslichkeit im Wasser wegen nur als Deckfarbe Anwendung finden kann, das basische Berlinerblau aber nur bei Gegenwart von Blutlaugensalz sich löst, so ist die Entdeckung, dass reines Berlinerblau sich in Oxalsäure löse und in dieser Gestalt als Saftfarbe Anwendung finden könne, für die Farbentechnik von grosser Wichtigkeit. Man behandelt Berlinerblau 1 bis 2 Tage lang mit concentrirter Salzsäure oder auch mit concentrirter Schwefelsäure, welche letztere nach dem Vermischen mit dem Berlinerblau mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt wird, wäscht mit Wasser vollständig aus, trocknet und löst in Oxalsäure. Das zweckmässigste Mengenverhältniss zur Darstellung einer haltbaren Lösung besteht in 8 Th. mit Schwefelsäure behandeltem Berlinerblau, 1 Th. Oxalsäure und 256 Th. Wasser. Nach anderen Angaben erhält man in Wasser vollkommen und leicht lösliches Berlinerblau durch Fällen einer wässerigen Lösung von Eisenjodür mit Blutlaugensalz, sodass letzteres jedoch im Ueberfluss bleibt; oder durch Vermischen einer Lösung von Eisenchlorid in ätherhaltigem Weingeist mit wässerigem Blutlaugensalzlösungen.

Reines Berlinerblau ist dunkelblau, hat einen kupferähnlichen Glanz und Strich, ist in Wasser und Alkohol unlöslich und wird durch alkalische Lösungen und concentrirte Säuren, sowie durch Erhitzen zersetzt. Je leichter und lockerer, um so besser ist es. Im lufttrocknen

Zustande enthält es noch mehr als 20 Proc. Wasser. Man verwendet es besonders in der Wassermalerei und als Leimfarbe, seltener in der Oelmalerei. Die vorzüglichste Anwendung findet das Berlinerblau in der Färberei für Wolle und Baumwolle und in der Zeugdruckerei. Das Verfahren, es auf Seide anzuwenden, heisst nach seinem Erfinder Bleu-Raymond. Das auf Seide hervorgebrachte Bleu de France ist aus Berlinerblau, aber auf eigenthümliche Weise ohne alle Eisenbeize, nur mit Ferrocyanwasserstoffsäure (durch Behandeln von Ferrocyankalium mit Schwefelsäure erhalten) dargestellt. Beim Kochen und gleichzeitiger Einwirkung der Luft gibt diese Säure unter Freiwerden von Blausäure Berlinerblau. Berlinerblau enthält häufig Thonerde, den geringeren und helleren Sorten (dem Mineralblau) sind ausserdem Schwerspath und gefällter schwefelsaurer Baryt, Kaolin, Zinkweiss und Magnesia beigemengt. Nach den Angaben von J. J. Pohl soll das Berlinerblau mit Stärkekleister, der mit Jodtinctur gebläut ist, vermischt im Handel vorgekommen sein.

Kupferverbindungen.

Kupfervitriol.

Der Kupfervitriol (Kupfersulfat, Cuprisulfat, schwefelsaures Kupferoxyd, cyprischer oder blauer Vitriol), $CuSO_4 . 5H_2O$, findet sich in der Natur als Ueberzug, oder in derben, nierenförmigen Massen, oder aufgelöst im Cementwasser. Er krystallisirt in schönen lasurblauen triklinoëdrischen Säulen, welche sich in 2 Th. heissem und 4 Th. kaltem Wasser, nicht aber in Alkohol lösen.

Gewinnung des Kupfervitriols.

Man stellt den Kupfervitriol rein dar, indem man metallisches Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt; das Kupfer wird hierbei auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der Schwefelsäure oxydirt, während Schwefligsäure entweicht: $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O + H_2SO_3$. Wird das Kupfer vorher in Röstherden in Kupferoxyd übergeführt, so erspart man die Hälfte der Schwefelsäure. Im Grossen gewinnt man den Kupfervitriol, indem man das natürlich vorkommende Cementwasser zum Krystallisiren abdampft, oder indem man in einem Flammenofen Kupferplatten bis zum Siedepunkte des Schwefels erhitzt, den Ofen verschliesst und Schwefel hineinwirft. Der Schwefel verbindet sich mit dem Kupfer zu Schwefelkupfer, Cu_2S, welches in einem Flammenofen bei sehr geringer Hitze oxydirt wird: $Cu_2S + 5O = CuSO_4 + CuO$; die geröstete Masse wird in einen Kessel gebracht und so viel Schwefelsäure hinzugesetzt, als nothwendig ist, alles Kupferoxyd zu sättigen. Die klare Lösung wird vom ungelösten Rückstande abgezogen und zur Krystallisation hingestellt. Man gewinnt auch Kupfervitriol indem man den Concentrationsstein oder Spurstein, der ungefähr 60 Proc. Kupfer enthält, mit Schwefelsäure behandelt; zu diesem Zwecke wird der Stein mehrere Male geröstet, dann in Kasten geschüttet und mit Wasser ausgezogen. Die Auflösung wird in bleiernen Gefässen abgedampft und in kupfernen Gefässen zum Krystallisiren hingestellt. Aus der von den Krystallen abgegossenen Mutterlauge fällt man das Kupfer durch metallisches Eisen, weil der daraus dargestellte Kupfervitriol zu eisenhaltig ausfallen würde. Der auf diese Weise gewonnene Kupfervitriol enthält ungefähr 3 Proc. Eisenvitriol und zuweilen, wenn die Kupfersteine nickelhaltig waren, auch Nickelvitriol. Häufig stellt man auch den Kupfervitriol aus Kupferabfällen, Kupferasche, Kupferhammerschlag durch Erhitzen derselben in einem Flammenofen bis zur vollständigen Oxydation und Lösung des Oxydes in verdünnter Schwefelsäure dar. In Marseille verarbeitet man Malachit durch Lösen desselben in Schwefelsäure auf Kupfervitriol. Neuerdings stellt man (nach Sinding's Verfahren) in Norwegen Kupfervitriol dar, indem man kupferhaltige Eisenkiese röstet, das Röstprodukt mit Wasser auszieht, aus der Lauge das Kupfer mittels Schwefelwasserstoff fällt und das Schwefelkupfer nach dem Trocknen durch eine vorsichtig durchgeführte Flammenofenröstung zu Vitriol oxydirt. In grosser Menge erhält man den Kupfervitriol als Nebenprodukt bei der Affinirmethode oder bei der Scheidung des Goldes vom Silber (S. 108).

Der aus den Abfällen bei dem Kupferhüttenprocess gewonnene Kupfervitriol wird von beigemengtem Eisenoxydul durch Erhitzen in einem Flammenofen bis zur beginnenden Zersetzung befreit, das Eisenoxydul wird in Oxyd verwandelt, das beim Auflösen der Masse ungelöst zurückbleibt. Nach einem anderen Verfahren löst man den zu reinigenden Kupfervitriol in Wasser und vermischt die Lösung mit kohlensaurem Kupferoxyd, welches alles Eisen, auch das in Gestalt von Eisenoxydul vorhandene, als Oxyd fällt, während eine entsprechende Menge Kupferoxyd sich auflöst. Nach genügender Einwirkung wird die reine Kupfervitriollösung von dem Niederschlage abfiltrirt.

Doppelvitriol. Unter Doppelvitriol oder gemischtem Vitriol versteht man einen aus Kupfervitriol und Eisenvitriol bestehenden, zusammenkrystallisirten Vitriol. Der Salzburgervitriol (Doppel-Adler) enthält 76 Proc., der Admonter 83 Proc. und der Doppel-Admonter 80 Proc. schwefelsaures Eisenoxydul. Zuweilen findet sich in dem gemischten Vitriol auch noch schwefelsaures Zink. In der neueren Zeit wird aber der gemischte Vitriol weniger häufig angewendet.

Anwendung des Kupfervitriols. Der Kupfervitriol findet häufig Anwendung zur Darstellung der Kupferfarben (zu welchem Behufe er frei von Eisen- und Zinkvitriol sein muss), des essigsauren Kupferoxydes, zum Verkupfern, zum Brüniren des Eisens, zum Färben des Goldes, zum Präpariren der gebrannten Thonmasse in dem Deacon'schen Chlorprocesse, zum Schwarzfärben von Tuch und Wollgarn, als Reservage in der kalten Indigküpe, zum Einweichen des Getreides vor dem Säen und zur Erzeugung galvanoplastischer Abdrücke. Seit etwa 30 Jahren gehen grosse Mengen von Kupfervitriol nach Amerika, um dort bei dem Ausbringen von Silber (nach der amerikanischen Amalgamation) verwendet zu werden (S. 98).

Kupferfarben. Kupferfarben. Von den vielen Farben, in welchen Kupfer den färbenden Bestandtheil ausmacht, seien folgende beschrieben: Braunschweigergrün, Bremergrün und Bremerblau, Casselmann's Grün, Mineralgrün und Schweinfurtergrün.

Braunschweigergrün. Mit dem Namen Braunschweigergrün bezeichnet man verschiedene Kupferverbindungen, welche als Malerfarbe Anwendung finden. Was gegenwärtig im Handel unter diesem Namen vorkommt, ist basisch kohlensaures Kupfer, $CuCO_3 . Cu(OH)_2$ und eine Nachahmung des Berggrün, welches entweder fein gemahlener Malachit oder ein Bodensatz aus kupferhaltigen Cementwässern ist. Man gewinnt das Braunschweigergrün, indem man Kupfervitriol mit kohlensaurem Natrium oder kohlensaurem Calcium, oder Kupferchlorid, durch Zersetzen von Kupfervitriol mit Kochsalz erhalten, mit einem kohlensauren Alkali zersetzt, den entstandenen Niederschlag mit heissem Wasser auswäscht, zur Erhöhung des Farbtons mit grösseren Mengen von Wasser behandelt und ihn dann mit Schwerspath, Permanentweiss, Zinkweiss oder Gyps, nicht selten auch mit Schweinfurtergrün tönt. Eine Sorte Braunschweigergrün, welche jedoch gegenwärtig nicht mehr benutzt zu werden scheint, ist eine Art künstlichen Atakamits, ein Kupferoxychlorid, welchem nach H. Ritthausen die Formel $CuCl_2 . 3Cu(OH)_2$ zukommt. Das im Handel vorkommende Braunschweigergrün ist meist mit dem arsenhaltigen Schweinfurtergrün gemengt. Das Berggrün ist als Wasser-, Oel- und Kalkfarbe anwendbar.

Bremerblau oder Bremergrün. Das Bremerblau oder Bremergrün ist wesentlich Kupferhydrat und erscheint in Gestalt einer äusserst lockeren und hellblauen Masse, deren Farbe jedoch etwas ins Grünliche geht. Als Wasser- und Leimfarbe gibt es ein helles Blau, mit Oel angewendet, geht dagegen die ursprüngliche blaue Farbe schon nach 24 Stunden in Grün über, welches dadurch entsteht, dass sich das Kupferoxyd des Bremergrüns chemisch mit den Fettsäuren des Oeles zu grüner Kupferseife verbindet. Als Ausgangspunkt der Fabrikation dient gegenwärtig fast überall Kupferoxychlorid. Der zur Darstellung dieser Verbindung eingeschlagene Weg ist ohne Einfluss auf die Eigenschaften der fertigen Farbe, insofern man nur mit Sorgfalt darauf bedacht ist, dass der blassgrüne Brei, in den Fabriken Oxyd genannt, kein Kupferchlorür, Cu_2Cl_2, enthält.

Zur Herstellung werden nach Gentele 112,5 Kilogrm. Kochsalz und 111 Kilogrm. Kupfervitriol mit Wasser zu einem dicken Brei gemahlen, wobei sich die aufgelösten Portionen zu Kupferchlorid und schwefelsaurem Natrium umsetzen. 112,5 Kilogrm. altes Schiffskupfer werden in Stücke zerschnitten, in ein Fass geschüttet, in welchem sich mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser befindet und kräftig umgerührt, hierdurch wird alles Oxyd von der Oberfläche des Kupfers entfernt. Man wäscht das Kupfer mit Wasser rein ab. Das gereinigte Kupfer wird in den sogenannten Oxydirkästen mit dem aus Kupferchlorid und Glaubersalz bestehenden Brei in 2 Centim. dicken Lagen aufgeschichtet und diese Substanzen in einem

Keller oder sonstigen Raume der gegenseitigen Einwirkung überlassen. Das Kupferchlorid nimmt zuerst Kupfer auf und verwandelt sich dadurch in Kupferchlorür, letzteres geht durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in die oben erwähnte, unlösliche, grüne, basische Verbindung über. Um deren Bildung zu befördern, wird die Masse während des Verweilens in den Oxydirkästen alle 2 bis 3 Tage mit einer kupfernen Schaufel umgeschaufelt. Da bekanntlich das Kupferchlorür beim Behandeln mit Alkalien und alkalischen Erden gelbes oder rothes Kupferoxydul abscheidet, so darf auch nicht die geringste Spur von Kupferoxydul zurückbleiben, weil sich sonst bei weiterer Verarbeitung die reine Farbe des Bremergrün trüben würde. Nach beendigter Oxydation, in der Regel nach 3 bis 5 Monaten, hebt man die zerfressene Kupfermasse aus den Oxydationskästen, bringt sie in einen Schlämmbottich und wäscht sie mit geringen Mengen Wasser zu einem dünnen Schlamm, welchen man von dem unoxydirten Kupfer trennt. Auf je 6 solche Eimer Schlamm setzt man dann 6 Kilogrm. Salzsäure und lässt das innige Gemisch 1 bis 2 Tage lang stehen. In einen anderen Bottich bringt man für je 6 Eimer des mit Salzsäure versetzten Schlammes 15 Eimer klare und farblose Kalilauge. Man verdünnt den angesäuerten Schlamm noch mit 6 Eimern Wasser und trägt den Inhalt der sauren Bütte schnell in die Kalilauge in dem Bottich ein, während einige Arbeiter den Inhalt des letzteren unausgesetzt umrühren. Die basische Kupferverbindung geht durch die Behandlung mit Salzsäure in grünes neutrales Kupferchlorid über, welches letztere sich mit dem Kali in Chlorkalium und blaues Kupferhydroxyd (Bremerblau) umsetzt. Man lässt es 1 bis 2 Tage lang stehen, darauf wird der Niederschlag durch wiederholtes Umrühren mit Wasser und Abgiessen von dem Kali und Chlorkalium befreit, hierauf auf Seihetüchern einige Wochen feucht erhalten und der Luft ausgesetzt und zuletzt gepresst, zerschnitten, und bei einer Temperatur, welche 30 bis 35° nicht überschreiten darf, getrocknet, indem bei höherer Temperatur das Hydratwasser entweichen und das Bremerblau in schwarzbraunes Kupferoxyd übergehen würde.

Nach anderen Vorschriften erhält man das Bremerblau auf folgende Weise: 1) 50 Kilogrm. fein zerschnittenes Kupferblech werden mit 30 Kilogrm. Kochsalz unter Befeuchten von 15 Kilogrm. zuvor mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure gemischt. Hierbei wird Salzsäure frei, welche unter Mitwirkung der Luft das Kupfer zuerst in Kupferchlorid, dann in Chlorür überführt, woraus sich durch weitere Oxydation das basische Kupferchlorid bildet, welches man auf die angegebene Art durch Kalilauge zersetzt. 2) Man besprengt nach Habich das Kupferblech mit einer Auflösung von Kupferhammerschlag (Kupferasche) in reiner Salzsäure, um die basische Chlorkupferverbindung zu bilden. 3) Man versetzt neutrales salpetersaures Kupfer mit einer zur Zersetzung unzureichenden Menge von kohlensaurem Kalium oder Natrium; der anfänglich sich bildende flockige Niederschlag von kohlensaurem Kupfer verwandelt sich unter Abgabe von Kohlensäure nach und nach in basisch salpetersaures Kupfer $Cu(NO_3)_2 . Cu(OH)_2$, welches sich als schweres grünes Pulver absetzt. Man übergiesst dieses Kupfersalz mit einer Auflösung von zinksaurem Kalium (durch Auflösen von Zinkweiss in Kalilauge erhalten), wodurch man eine tiefblaue, höchst lockere Farbe von grosser Deckkraft erhält, welche aus zinksaurem Kupfer mit geringer Beimischung von höchst basisch salpetersaurem Kupfer besteht. 4) Ein magnesiahaltiges Bremerblau erhält man durch Fällen einer Auflösung von Kupfervitriol, Bittersalz und etwas Weinstein durch Potasche, indem man die Auflösung der ersteren in die Potaschenlösung giesst und von letzterer einen Ueberschuss anwendet.

Casselmann's Grün.

Casselmann's Grün wird dargestellt, indem man eine siedend heisse Lösung von Kupfervitriol mit einer siedenden Lösung von essigsaurem Alkali vermischt. Der sich bildende Niederschlag ist ein basisches Kupferoxydsalz von der Formel $CuSO_4 . 3Cu(OH)_2 . 4H_2O$. Getrocknet und zerrieben bildet diese Farbe, nächst dem Schweinfurter Grün, die schönste aller Kupferfarben, weshalb ihre Verwendung anstatt der arsenhaltigen Kupferfarben sehr anzuempfehlen wäre.

Mineralgrün und Mineralblau.

Das Mineralgrün oder Scheele's Grün, eine gegenwärtig nur noch selten angewendete, nur wenig deckende Farbe, besteht wesentlich aus Kupferhydroxyd und arsenigsaurem Kupfer und hat nach Sharples die Formel $Cu_2As_2O_6 . 2H_2O$. Man erhält es, indem man eine Auflösung von 6 Th. reinem, eisenfreiem Kupfervitriol mit einer Lösung von 2 Th. Arsenigsäure und 8 Th. krystallisirter Soda unter beständigem Umrühren versetzt. Der entstehende grasgrüne Niederschlag wird mit warmem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Zuweilen versteht man unter Mineralgrün (Malachitgrün) fein geriebenen Malachit oder auch basisches Kupferhydroxyd.

Obgleich man unter Mineralblau in der Regel die helleren, mit Thon oder Kaolin u. dgl. versetzten Sorten von Berlinerblau versteht, so bezeichnen Andere mit diesem Namen oder dem Namen Bergblau *(cendres bleues)* eine blaue Malerfarbe, welche ehedem durch Mahlen und Schlemmen der reinsten Stücken des Kupferlasurs, $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$, in Tyrol und zu Chessy bei Lyon dargestellt wurde. Gegenwärtig soll man es darstellen, indem man eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd mit Aetzkalk oder Kali fällt und den noch feuchten,

aber ausgewaschenen Niederschlag mit Kreide, Gyps oder Schwerspath tönt. In Frankreich wird das Bergblau zum Theil noch feucht in Form eines Teiges verkauft. Die unter dem Namen Kalkblau (auch Neuwiederblau genannt) in Gestalt viereckiger Stücken oder quadratischer Tafeln in dem Handel vorkommende blaue Farbe wird durch Fällen einer Lösung von 100 Th. Kupfervitriol und 12½ Th. Salmiak mittels der Kalkmilch von 30 Th. gebranntem Kalk in der Kälte dargestellt. Die Farbe besteht aus Kupferoxydhydrat und schwefelsaurem Kalk und ist nach der Formel $2CaSO_4 . 2H_2O + 3Cu(OH)_2$ zusammengesetzt. Es ist reiner blau als das Bremerblau, besitzt im Wasser ziemliche Deckkraft, aber wenig in Oel.

Oelblau. Das Oelblau *(Bleu Horace Vernet)*, eine Farbe, welche mit Oelen und Firnissen zusammengerieben ein prachtvolles Veilchenblau gibt, ist Schwefelkupfer, CuS. Man wendet hierzu an theils das in der Natur als Kupferindig vorkommende Schwefelkupfer, theils das durch Schmelzen künstlich dargestellte. Man erhält das Oelblau durch Zusammenschmelzen von fein zertheiltem metallischem Kupfer mit Kaliumschwefelleber und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser, wobei das Schwefelkupfer in kleinen glänzenden bläulichen Krystallen zurückbleibt, welche nach dem Trocknen fein zerrieben werden.

Schweinfurtergrün. Das Schweinfurtergrün ist die schönste und beliebteste, aber auch die gesundheitgefährlichste aller Kupferfarben, es führt auch den Namen Wienergrün, Neuwiedergrün, Mitisgrün, Kirchbergergrün, Kaisergrün, Papageigrün u. dgl., je nachdem das eigentliche Schweinfurtergrün rein oder mit Schwerspath, schwefelsaurem Blei und Chromgelb getönt ist. Nach der Untersuchung von Ehrmann ist das Schweinfurtergrün im reinen Zustande eine Verbindung von neutralem essigsauren Kupfer mit arsenigsaurem Kupfer nach der Formel $Cu(C_2H_3O_2)_2 . 3CuO . As_2O_3$.

Nach der Angabe von Ehrmann löst man gleiche Theile Arsenigsäure und neutralen Grünspans, jedes für sich, in Wasser, und mischt die concentrirten Lösungen siedend heiss mit einander. Es bildet sich sofort ein flockiger olivengrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer, während die Flüssigkeit freie Essigsäure enthält. Wenn der Niederschlag in der Flüssigkeit ruhig stehen bleibt, so wird er dicht und krystallinisch; zugleich bilden sich in ihm grüne Stellen, welche nach und nach grösser werden, bis nach Verlauf von einigen Stunden er vollständig in eine intensiv grüne, körnig krystallinische Masse übergegangen ist. Das so gebildete Schweinfurtergrün wird abfiltrirt und gewaschen. Die Vorschrift von Braconnot ist mit einigen Abänderungen die gegenwärtig in den Fabriken angewendete. Darnach löst man 15 Kilogrm. Kupfervitriol in der kleinsten Menge siedenden Wassers und vermischt die heisse Lösung mit einer gleichfalls heissen und concentrirten Lösung von arsenigsaurem Kali oder Natron, welche 20 Kilogrm. Arsenigsäure enthält. Es bildet sich sofort ein schmutziggrüner Niederschlag. Indem man zu der Flüssigkeit 15 Liter concentrirten Holzessigs oder so viel setzt, dass sie nach Essigsäure riecht, verwandelt sich der Niederschlag in Schweinfurtergrün, welches, um die Abscheidung und Beimengung von Arsenigsäure zu verhindern, sogleich abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen wird. Es kommt demnach bei der Fabrikation von Schweinfurtergrün darauf an, möglichst vortheilhaft auf nassem Wege neutrales arsenigsaures Kupferoxyd darzustellen und dieses durch Digestion mit verdünnter Essigsäure in arsenig-essigsaures Kupfer überzuführen. — Das Schweinfurtergrün ist als Oel- und Wasserfarbe anwendbar; in Oel deckt es nicht besonders, trocknet aber gut; auf frischem Kalk lässt sich die Farbe nicht anwenden, denn der Aetzkalk entzieht ihr die Essigsäure und es hinterbleibt gelbgrünes arsenigsaures Kupferoxydoxydul, welches keine angenehme Farbe hat. Es bildet ein aus smaragdgrünen, mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, dessen Farbe um so satter ist, je grösser die Krystalle sind; beim Zerreiben wird die Farbe heller. Es befindet sich im Handel als krystallinisches Pulver und im zerriebenen Zustande als amorphes Schweinfurtergrün. Am Lichte und an der Luft ist es unveränderlich. Es ist unlöslich in Wasser; bei längerem Kochen mit Wasser wird es wahrscheinlich unter Verlust von Essigsäure braun. Es ist Thatsache, dass in Zimmern mit feuchten Wänden, deren Tapeten Schweinfurtergrün enthalten, sich ein widriger und Kopfschmerzen verursachender Geruch zeigt, der von einer sich entwickelnden flüchtigen Arsenverbindung, wahrscheinlich Arsenwasserstoff, herrührt.

Zinnsaures Kupferoxyd. Zinnsaures Kupferoxyd oder Gentele's Grün, durch Fällen von Kupfervitriol mit zinnsaurem Natrium, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages erhalten, ist eine schön grüne und giftfreie Farbe.

Egyptisch Blau. Das Egyptisch Blau, eine blaue Malerfarbe, welche seit den ältesten Zeiten den Egyptern bekannt war, erhält man durch Fritten einer Mischung von Sand 70, Kupferoxyd 15, Kreide 25, Natriumcarbonat 6.

Grünspan. Grünspan oder essigsaures Kupfer kommt im Handel vor als neutraler oder krystallisirter Grünspan und als basischer Grünspan. Der neutrale oder krystallisirte Grünspan ist neutrales essigsaures Kupferoxyd $Cu(C_2H_3O_2)_2 . H_2O$, welches ursprünglich von den Holländern allein dargestellt wurde, die, um andere Fabriken irre zu leiten, das Präparat mit dem Namen „destillirter Grünspan“ bezeichneten. Der basische oder blaue Grünspan wird im Grossen hauptsächlich in der Umgegend von Montpellier dargestellt; indem man die Weintreber in Fässer oder grossen irdenen Häfen sich selbst überlässt. Der in den Trebern enthaltene Zucker geht unter Mitwirkung der gleichzeitig vorhandenen Fermente in Alkohol und dieser dann in Essigsäure über. Dabei erhöht sich die Temperatur beträchtlich. Wenn nach Verlauf von 3 bis 4 Tagen ein deutlicher Essiggeruch sich entwickelt, werden die Treber mit erhitzten Kupferblechen, die man vorher mit einer Auflösung von Grünspan bestrichen und wieder getrocknet hat, in irdenen Häfen geschichtet. Diese Häfen werden in einem Keller, dessen Temperatur etwa 8° beträgt, mit Strohmatten bedeckt, aufgestellt. Wenn sich auf den Blechen eine hinreichend starke Decke von Grünspan gebildet hat, kratzt man dieselbe ab, knetet den Grünspan in einem Fasse mit Wasser an und bringt den Brei in lederne Beutel, denen man durch Pressen eine viereckige Form gibt. Die vom Grünspan befreiten Bleche werden von Neuem benutzt, bis dieselben gänzlich aufgelöst sind. Dieser Grünspan ist blau und ist anzusehen als $Cu(C_2H_3O_2)_2 . Cu(OH)_2 . 5H_2O$. Auf andere Weise erhält man Grünspan, indem man, wie z. B. in Grenoble, Kupferplatten mit Essig befeuchtet und an einem warmen Orte aufstellt, oder Kupferplatten mit Flanelllappen, welche mit Essig getränkt sind, schichtet; dieser Grünspan ist von grüner Farbe und hat die Zusammensetzung $Cu(C_2H_3O_2)_2 . 2Cu(OH)_2$. Der neutrale Grünspan wird erhalten durch Auflösen des basischen Salzes in Essigsäure oder durch Zersetzen von Kupfervitriol mit Bleizucker: $CuSO_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbSO_4 + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Nach dem ersten Verfahren löst man den basischen Grünspan in 4 Th. Essig unter Erwärmen in einem kupfernen Kessel auf, giesst die klare Flüssigkeit ab und dampft sie dann bis zum Erscheinen einer Salzkruste ab, worauf sie in hölzerne Gefässe gebracht wird, in denen sich der neutrale Grünspan an hineingestellte Holzstäbe ansetzt. Nach dem zweiten Verfahren werden die Lösungen gemischt, die Flüssigkeiten von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Blei abgegossen und unter Zusatz von etwas Essigsäure zum Krystallisiren abgedampft. Anstatt des Bleizuckers wendet man zur Zersetzung des Kupfervitriols auch essigsaures Calcium und neuerdings auch essigsaures Baryum an. Der neutrale Grünspan kommt im Handel in Trauben *(grappes)* vor, die aus dunkelgrünen, undurchsichtigen Säulen bestehen, sich in 13,4 Th. kaltem und 5 Th. siedendem Wasser, in 14 Th. siedendem Alkohol lösen. — Man wendet beide Grünspansorten an als Oel- und Wasserfarbe, zur Bereitung von Kupferfarben (Schweinfurtergrün), in der Färberei und Druckerei, beim Vergolden und in früherer Zeit zur Darstellung der Essigsäure. Der Gebrauch des Grünspans hat gegen früher sehr abgenommen, da bei vielen seiner Anwendungen der Kupfervitriol an seine Stelle getreten ist.

Anwendung des Grünspans.

Blei- und Chromverbindungen.

Bleiglätte. Das Bleioxyd PbO findet in der Industrie als Massicot oder als Bleiglätte Anwendung (vgl. J. 1883. 441).

Das Massicot (gelbes Bleioxyd, Glasmacherglätte) ist ein gelbes Pulver, häufig mit einem Stich ins Röthliche, welches entweder durch Erhitzen von Bleicarbonat oder Bleinitrat oder durch Calcination von Blei auf einem Flammenherd gewonnen wird. Vor dem Bekanntwerden des Bleichromates wurde es als gelbe Malerfarbe angewendet. Es schmilzt in der Rothglühhitze leicht zu einer glasartigen Masse, dem Bleiglas, welches indessen in den meisten Fällen ein Gemisch von geschmolzenem Bleioxyd mit kieselsaurem Blei ist. Die Bleiglätte ist geschmolzenes krystallinisches Bleioxyd und wird als Hüttenprodukt bei dem Silberverhüttungsprocesse beim Abtreiben des Reichbleies vom Pattinsoniren gewonnen. Sie enthält stets grössere oder geringere Mengen von Kupferoxyd, etwas Antimonoxyd, auch kleine Mengen von Silberoxyd, endlich auch zuweilen metallisches Blei. Durch Disgestion mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak kann sie von dem beigemengten Kupferoxyd befreit werden. Das Bleioxyd absorbirt aus der Luft Kohlensäure, in geschmolzenem Zustande verbindet es sich leicht mit der Kieselerde und den Silicaten und bildet mit den letzteren leicht schmelzbare Gläser. Es löst sich in Essigsäure, Salpetersäure, sehr verdünnter Salz-

säure, auch in Kali- und Natronlauge durch Kochen auf. In kohlensaurem Ammoniak, kohlensaurem Kali und Natron ist es unlöslich. Es findet Anwendung in der Glasfabrikation zur Darstellung von Krystallglas, Flintglas und Strass, in der Potterie zu Glasur und als Fluss in der Porzellan- und Glasmalerei, zur Bereitung von Firniss, von Bleipflaster (Blei-Oleat), von Kitt, Mennige und essigsaurem Blei. Eine Lösung von Bleioxyd in Natronlauge (Natriumplumbat) wird zur Bereitung von Natriumstannat angewendet; sie dient ferner zum Schwarzfärben von Horn (namentlich in der Kammfabrikation, um gewöhnlichem Horn das Aussehen von Büffelhorn oder, örtlich angewendet, von Schildkrot zu geben), sowie in der Metallochromie zur Erzeugung der Regenbogenfarben auf Messing und Bronze (S. 68).

Mennige. Die Mennige, Minium, Pb_3O_4, erhält man indem man Bleioxyd in einem Flammenofen bei Luftzutritt erhitzt. Die Hitze darf nur eine sehr geringe sein, da ausserdem das Bleioxyd schmelzen und in Bleiglätte übergehen würde, welche nicht zu Mennige oxydirt werden kann. Während des Erhitzens wird fortwährend umgerührt. Nach der Meinung von G. Mercier ist ein Muffelofen dem Flammenofen bei weitem vorzuziehen. Ob ein von Orsat (1875) zur Bereitung der Mennige in Vorschlag gebrachter Drehofen mit continuirlichem Betriebe sich bewähren wird, sei dahingestellt. Häufig erzeugt man die Mennige aus Bleioxyd, das man aus metallischem Blei in dem Flammenofen selbst dargestellt hat; es geschieht dies z. B. in den Fabriken von Bigaglia in Venedig, von Roard zu Clichy und auf der Bleihütte zu Shrewsbury, in welchen man an den heissen Stellen des Ofens Blei in Massicot, an den weniger heissen letzteres unter Umrühren in Mennige verwandelt. Die beste Sorte Mennige, die Orangemennige (Pariserroth, Mineralorange, Goldsatinnober, Saturnzinnober) erhält man durch Rösten von reinem Bleiweiss bei oxydirender Flamme und einer kaum zur Rothglühhitze gesteigerten Temperatur. Sie ist lockerer als die aus Blei oder Bleioxyd dargestellte Mennige und besitzt eine weit lebhaftere Farbe. Neuerdings stellt man auch die Mennige (nach Burton's Verfahren) durch Erhitzen von schwefelsaurem Blei mit Natronsalpeter und Soda und Auslaugen der erhitzten Masse mit Wasser dar; Mennige bleibt zurück, während schwefelsaures und salpetrigsaures Natrium sich lösen. Eisessig löst Mennige zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser Bleisuperoxyd sich abscheidet, während Bleiacetat in Lösung bleibt. — Man benutzt die Mennige zur Fabrikation des Bleiglases, zur Darstellung von Kitt für Glasröhren, Dampfleitungsröhren und als Farbenmaterial, als Wasser- und als Oelfarbe; sie ist in beiden Fällen von grosser Deckkraft.

Bleisuperoxyd. Durch Behandeln der Mennige mit Salpetersäure erhält man das Bleisuperoxyd PbO_2 als braunes Pulver, welches bei der Fabrikation der Zündwaaren in grosser Menge Anwendung findet, obgleich man hierzu das auf nassem Wege aus Bleizucker und Chlorkalk dargestellte Superoxyd vorzieht. Nach Lyte bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Chlorkalk auf Chlorblei in wässeriger Lösung das Bleisuperoxyd nur langsam nach der Formel: $CaO_2ClH + PbCl_2 + H_2O = PbO(OH)_2 + CaCl_2 + HCl$. Beim Erwärmen des Gemisches entwickelt sich Chlor: $PbO(OH)_2 + 4HCl = PbCl_2 + 3H_2O + Cl_2$. Um dies zu vermeiden, wird das Chlorblei, in heisser Chlorcalciumlauge gelöst, in ein Gemisch von Chlorkalk und Kalkmilch gegossen: $2PbCl_2 + Ca(OH)_2 + 2Ca.OCl.OH = 2PbO(OH)_2 + 3CaCl_2$. Man erhält ferner Bleisuperoxyd, wenn man in ein Gemisch von 2 Mol. Chlorblei und 3 Mol. Kalkhydrat Chlor einleitet (J. 1884. 401). Das, was man in den Zündholzfabriken oxydirte Mennige (oder auch abgelöschte Mennige) nennt, ist ein zur Trockne gebrachtes Gemisch von Salpetersäure mit Mennige und besteht aus Bleinitrat, Bleisuperoxyd und unzersetzter Mennige.

Bleiacetat. Das Bleiacetat (Bleizucker, essigsaures Blei, Bleidiacetat), $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 3H_2O$, krystallisirt in vierseitigen Säulen, welche sich in 1,66 Th. Wasser und 8 Th. Alkohol lösen; beim Erhitzen zerlegt es sich in Bleicarbonat und Aceton. Mit Schwefelsäure bildet es Bleisulfat und Essigsäure. Man stellt es dar,

indem man Bleiglätte oder besser noch Massicot in bleiernen oder verzinnten kupfernen Pfannen mit Essig behandelt, die geklärte Flüssigkeit abdampft und in Porzellanschalen oder hölzernen Kästen krystallisiren lässt. Man wendet denselben in der Färberei, zur Bereitung der essigsauren Thonerde (Aluminiumacetat, Rothbeize), bei der Firnissbereitung und zur Darstellung von Farbenmaterialien, namentlich von Bleiweiss und Chromgelb an. Von dem sog. dreibasisch essigsauren Blei (dem Bleiessig) $Pb_3(C_2H_3O_2)_2(OH)_4$ wird bei der Bleiweissfabrikation (S. 143) die Rede sein.

Bleichromat. Bleichromat. Den Ausgangspunkt für das Bleichromat und für alle Chrompräparate bildet der Chromeisenstein, der wesentlich Cr_2FeO_4, also ein Chromeisenstein. Magneteisenstein ist, in welchem das Eisenoxyd durch das isomorphe Chromoxyd ersetzt ist. Ebenso findet sich häufig ein Theil des Chromoxydes durch Thonerde und Eisenoxyd, ein Theil des Eisenoxyduls durch Magnesia und Chromoxydul vertreten.

Kaliumchromat. Kaliumchromat. a) Gelbes oder neutrales Kaliumchromat K_2CrO_4 wird dargestellt, indem man gemahlenen und geschlämmten Chromeisenstein mit Potasche und Salpeter gemengt auf der Sohle eines Flammenofens schmilzt. Durch den Sauerstoff des Salpeters werden Chromoxyd und Eisenoxydul höher oxydirt, ersteres zu Chromsäure. Aus der zermahlenen Masse zieht man durch Kochen mit Wasser das gebildete Kaliumchromat, unzersetzt gebliebenes Kaliumcarbonat und etwas Kaliumaluminat und Kaliumsilicat aus. Die Lösung wird durch Holzessig zersetzt, wodurch Thonerde und Kieselerde zu Boden fallen, und darauf bis zum Erscheinen einer Salzhaut abgedampft. Das Kaliumchromat krystallisirt in citronengelben undurchsichtigen rhombischen Säulen heraus, die sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol lösen und grosse Neigung zeigen, in Kaliumdichromat überzugehen. Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln es sogleich in diese Verbindung. b) Das doppelt-chromsaure Kalium oder Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ krystallisirt in wasserfreien, triklinoëdrischen Prismen von eosinrother Farbe, die sich in 10 Th. Wasser lösen. Die Lösung wirkt in hohem Grade ätzend. Bei starkem Erhitzen entwickelt es Sauerstoff, während Chromoxyd und Kaliumchromat zurückbleibt. Man stellt dieses Salz durch Behandeln der neutralen Verbindung mit Salpetersäure oder Schwefelsäure dar. Salpetersäure ist vorzuziehen, weil man hier neben dem Kaliumchromat den leicht zu verwerthenden Salpeter erhält, welcher in der Mutterlauge bleibt, nachdem das Kaliumdichromat durch Krystallisation ausgeschieden worden ist.

Jacquelain schlägt, wie schon früher Strohmeyer, vor, Chromeisenstein mit Kreide unter häufiger Erneuerung der Oberfläche zu glühen, die fein gemahlene Masse in heissem Wasser zu vertheilen und unter stetem Umrühren Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction zuzusetzen. Das Kalksalz, welches nach dem Glühen Calciumchromat war, ist nach dem Behandeln mit Wasser und Schwefelsäure in Calciumdichromat übergegangen. Ausser dieser Verbindung enthält die Lösung noch etwas schwefelsaures Eisenoxyd, welches mittels Kreide gefällt wird. Die Lösung enthält nur noch Calciumdichromat und etwas Gyps. Das Kaliumdichromat lässt sich aus diesem Salze einfach darstellen, indem man eine Lösung von Kaliumcarbonat auf Calciumdichromat einwirken lässt, es bildet sich Calciumcarbonat, während die Lösung des Kaliumdichromates zum Krystallisiren abgedampft wird. Tilghmann schlägt vor, gepulverten Chromeisenstein mit 2 Th. Kalk und 2 Th. Kaliumsulfat gemengt, 18 bis 20 Stunden in einem Flammenofen zu glühen, oder Chromeisenstein mit Feldspathpulver und Kalk. Nach Swindells soll man den Chromeisenstein, mit einem gleichen Gewicht Chlornatrium oder Chlorkalium gemengt, in einem Flammenofen bis zur angehenden Weissglühhitze, unter fortwährendem Darüberleiten von stark erhitzten Wasserdämpfen erhitzen. Es entsteht Natrium- oder Kaliumchromat. Die wichtigste Verbesserung in der Darstellung des Kaliumchromates besteht in der Ersetzung des Salpeters durch Potasche und der Anwendung eines Ofens, welcher der atmosphärischen Luft zu dem Gemisch zu treten erlaubt, so dass die Oxydation des Chromeisens auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs vor sich geht; endlich auch in dem Zusatz von Kalk, wodurch nicht allein an Alkali

erspart, sondern auch die Oxydation wesentlich erleichtert wird, indem die Masse eine teigige Consistenz annimmt, welche mit Leichtigkeit umgerührt werden kann. Letzterer Umstand ist nicht unwichtig, denn, wendet man Alkali allein an, so schmilzt das Gemisch zu einer dünnen Flüssigkeit, in welcher der Chromeisenstein zu Boden sinkt und die Luft mithin auf ihn nicht einwirken kann.

Das in den Alizarinfabriken in grossen Mengen abfallende Chromoxyd wird zur Ueberführung in Chromat mit Kalk im Drehofen (sog. Revolver) erhitzt, oder aber in viereckigen Oefen, deren Sohle auf schwacher Rothgluth erhalten wird. Der hier seitlich durch einige Oeffnungen eintretende atmosphärische Sauerstoff wird sehr leicht aufgenommen.

Anwendungen des Kaliumchromates. Vor dem Jahre 1820 fand das Kaliumchromat nur zur Darstellung von Bleichromat Anwendung. Ersteres wurde damals auf kostspielige Weise aus dem Chromeisenstein durch Calciniren desselben mit Salpeter dargestellt. Im genannten Jahre ermittelte Köchlin die Anwendbarkeit des Dichromates als Aetzbeize auf Türkischroth. Hierauf folgten andere technische Anwendungen, namentlich in der Fabrikation gelber Mineralfarben, ferner in der Färberei, von welchen speciell erwähnt sei die Erzeugung von Chromgelb und Chromorange im Zeugdruck, das Chromschwarz mit Blauholz, die Oxydation von Katechu und von Berlinerblau, der Enlevagendruck, um Weiss auf indigoblauem Grunde zu erzeugen, das Bleichen von Palmöl und ähnlichen Fetten, die Herstellung von gewissen Zündmassen in der Zündholzfabrikation, die Darstellung von chromsaurem Quecksilberoxydul und Chromoxyd für die Porzellanmalerei und Decoration der Thonwaaren und in jüngster Zeit die Fabrikation von Chromgrün (Smaragd- oder Guignet's Grün), welche Körperfarbe im Zeugdruck häufige Anwendung findet. Grosse Mengen von Kaliumchromat finden auch in der Theerfarbenindustrie zur Fabrikation von Anilinviolet, Anilingrün und von Alizarin aus Anthracen Anwendung. Das Kaliumchromat wird auch zur Darstellung von Chlorgas verwendet, ebenso auch zuweilen zum Entfuseln des Branntweins und zum Reinigen des aus Holzessig dargestellten Essigs. In den letzten Jahren sucht man in dem Zeugdruck das Kaliumdichromat durch das zweifachchromsaure Ammoniak zu ersetzen.

Eine Mischung von Kaliumdichromat und Leim (Chromleim) dem Lichte ausgesetzt, wird derart verändert, dass die vom Lichte getroffenen Stellen im Wasser unlöslich geworden sind. Von dieser Eigenschaft macht man in der Photographie Gebrauch.

Die aus Kaliumdichromat durch Schwefelsäure ausgeschiedene Chromsäure CrO_3 wird als Ersatz der Salpetersäure in den elektrischen Batterien verwendet.

Bleichromat. Bleichromat. Man unterscheidet dreierlei Verbindungen der Chromsäure mit dem Blei, nämlich neutrales Bleichromat (Chromgelb), basisches (Chromroth) und ein Gemenge von neutralem mit basischem (Chromorange). Das neutrale Bleichromat oder Chromgelb $PbCrO_4$ erhält man durch Niederschlagen von Kaliumchromat mit Bleiacetat oder auch Bleisulfat oder Chlorblei. Nach der ersten Methode stellt man zunächst eine Bleiauflösung her, wozu man sich kleiner terrassenförmig geordneter Holzbottiche bedient. Man füllt die Bottiche mit gekörntem Blei, schliesst die Hähne und gibt in den obersten Bottich eine Füllung von Essig. Nach etwa 10 Minuten öffnet man den Hahn am Boden und lässt die Flüssigkeit in den zweiten, von da in den dritten und vierten Bottich laufen. Die Bottiche bleiben ohne Essigfüllung stehen, bis das Blei sich mit einem bläulich weissen Häutchen bedeckt. Der oberste Bottich erhält dann seine Essigladung; nach $^1/_2$ bis 1 Stunde erfolgt die Entleerung des Essigs in den zweiten Bottich u. s. f., bis die gesättigte Bleilösung basisches Bleiacetat (Bleiessig) enthaltend, unten im Sammelbottich anlangt. Zum Behufe der Chromgelbfabrikation wird die Lauge mit so viel Essig versetzt, dass sie eben sauer zu reagiren beginnt und dann zum Abklären in einen grösseren Laugenbottich gebracht. In einem zweiten Laugenbottich hält man sich eine Auflösung von 25 Kilogrm. Kaliumdichromat in 500 Liter Wasser vorräthig. Man giesst von der Bleilauge so lange in die Chromlösung, als noch in letzterer ein Niederschlag erfolgt, wäscht den Niederschlag aus, versetzt ihn, wenn eine ordinäre Sorte Chromgelb hergestellt werden soll, mit Gyps, Schwerspath oder auch Permanentweiss (gefälltes Baryumsulfat) und trocknet ihn. Nach Liebig stellt man Chromgelb aus dem Bleisulfat, welches in grosser Menge aus den Kattundruckereien zu erhalten ist, dar, indem man dasselbe mit einer warmen Lösung von gelbem Kaliumchromat behandelt. Je nachdem grössere oder

geringere Mengen des Bleisulfates in Chromat übergeführt wurden, entstehen mehr oder weniger hellgelbe Farben.

Nach Habich gibt es zwei Doppelverbindungen von Chromat mit Sulfat, welche den Formeln $PbSO_4 + PbCrO_4$ und $2PbSO_4 + PbCrO_4$ entsprechen. Die erste derselben bildet sich, wenn eine Lösung von Kaliumdichromat mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt und mit der Bleilösung gefällt wird. Die zweite Verbindung entsteht, wenn der Schwefelsäurezusatz etwa um das Doppelte erhöht wird. Sie zeigt das Aufquellen im feuchten Zustande nicht, wie die erste Verbindung, sondern bildet nach dem Trocknen eine feurige, fast schwefelgelbe Farbe von feurigem Bruche. Nach Anthon erhält man ein schönes Chromgelb, wenn man 10 Th. frisch gefälltes Chlorblei mit einer Lösung von 47 Th. Kaliumdichromat behandelt.

Chromroth. Das basische Bleichromat oder Chromroth (Chromzinnober, österreichischer Zinnober), $PbCrO_4 + Pb(OH)_2$ ist eine rothe Farbe, welche in neuerer Zeit vielfach als Anstreichfarbe angewendet wird, und entsteht aus dem neutralen Bleichromat dadurch, dass man demselben die Hälfte seiner Chromsäure durch Kali, entweder durch Schmelzen mit Salpeter oder durch Kalilauge entzieht. Man stellt das Chromroth (im Kleinen) dar, indem man Salpeter bei ganz schwacher Glühhitze zum Schmelzen bringt und nach und nach in kleinen Antheilen neutrales Chromgelb einträgt. Die Masse im Tiegel wird mit Wasser ausgezogen und das sich abscheidende Chromroth nach gutem Auswaschen getrocknet. Das so erhaltene Chromroth ist von prächtig zinnoberrother Farbe und besteht aus lauter glänzenden Krystalltheilchen. Auf nassem Wege stellt man das Chromroth durch Fällen von essigsaurem Blei mit einer Lösung von Kaliumchromat, zu welchem Aetznatron gesetzt worden ist, dar. Alle Chromrothe, von dem dunkelsten Zinnoberroth bis zur matten Mennigfarbe, unterscheiden sich von einander nur durch die Grösse der Krystalle, aus welchen das Pulver besteht. Zerreibt man nämlich Chromgelb von den verschiedensten Tönen zu einem gleichförmig feinen Pulver, so erhält man bei allen ein Produkt von gleicher Dunkelheit und die brillante mit dem Zinnober wetteifernde Farbe ist verschwunden. Soll demnach ein Chromroth von grosser Farbentiefe hergestellt werden, so muss man der Krystallbildung Vorschub leisten und insbesondere jede Störung derselben durch Umrühren u. s. w. vermeiden. Vorzüglich schöne basische Bleichromate kommen von Köln aus unter den Namen Chromgranat und Chromcarmin in den Handel. Gemenge von neutralem und basischem Bleichromat kommen in verschiedenen Farbtönen unter dem Namen Chromorange vor. Man erhält sie durch Fällen von basischem Bleiacetat (Bleiessig) mit Kaliumchromat, durch Kochen von Chromgelb mit Kalkmilch, oder endlich durch Behandeln von Chromgelb mit einer zur Ueberführung in Chromroth nicht hinreichenden Menge Aetznatron.

Chromoxyd. Das Chromoxyd Cr_2O_3, das in der Buntglasfabrikation zur Darstellung von grünem Glas, in der Porzellan- und Glasmalerei unter dem Namen Chromgrün vielfache Anwendung findet, wird auf verschiedene Weise dargestellt. Im wasserfreien Zustande wendet man es als Schleifmaterial, zum Ueberziehen der Streichriemen der Rasirmesser und als unzerstörbare und auf photographischem Wege nicht reproducirbare Druckfarbe für gewisse Banknoten an. Am schönsten und in einem Zustande, der in technischer Beziehung allen Anforderungen entspricht, erhält man es durch Glühen von chromsaurem Quecksilberoxydul oder durch vorsichtiges Erwärmen von chromsaurem Ammoniak. Leider sind diese Darstellungen zu kostspielig, um im Grossen angewendet werden zu können. Lassaigne schlägt vor, gleiche Moleküle von gelbem Kaliumchromat und Schwefel zu glühen und die geglühte Masse mit Wasser auszuziehen. Nach Wöhler mischt man gelbes Kaliumchromat mit Salmiak, glüht und laugt mit Wasser aus, wobei das Chromoxyd zurückbleibt. Man erhält es auch durch Calciniren eines Gemenges von Kaliumdichromat mit Kohle und Auslaugen des entstandenen Kaliumcarbonates mit Wasser. Chromhydrat, $2Cr_2O_3 . 3H_2O$, kommt seit einiger Zeit (entweder für sich oder in Verbindung mit Borsäure, Phosphorsäure oder Arsensäure) als schöne grüne Farbe und als Ersatzmittel des Schweinfurter Grüns unter den Namen Mittlergrün, Smaragdgrün, Pannetier's Grün, Arnaudon's Grün, Matthieu-Plessy's Grün, Schnitzergrün im Handel vor. Guignet's Grün erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Kaliumdichromat mit 3 Th. Borsäure in der Rothglühhitze, Auslaugen der geschmolzenen Masse mit siedendem Wasser und Feinreiben des Rückstandes. Nach Scheurer-Kestner u. A. ist jedoch die Anwesenheit der Borsäure im Guignet'schen Grün blos eine zufällige und nicht nothwendige. Dem Chromhydroborate kann durch Digestion mit grossen Mengen Wasser die Borsäure fast vollständig entzogen werden. Der Niederschlag, anfänglich von graugrüner Farbe, vergrössert dabei sein Volumen und nimmt eine schöne smaragdrüne Färbung an. Es liegt hier ein sehr beachtenswerthes Beispiel der praktischen Anwendung der Dissociation in der Farbenfabrikation vor. Matthieu-Plessy's Grün stellt man nach Köthe (1875) dar, indem man 10 Grm. Kaliumdichromat mit einer Lösung von 12 Grm. Rohrzucker in 100 Kubikcentim. Wasser übergiesst, 30 Kubikcentim. Phosphorsäure von 1,3 spec. Gewicht und eine Lösung von 10 Grm. Chlorbaryum zusetzt und einige Zeit kocht.

Dinglergrün ist ein Gemenge von phosphorsaurem Chromoxyd mit phosphorsaurem Kalk, das Casaligrün fast reines Chromoxyd; letzteres wird erhalten durch Glühen von 1 Th. Kaliumdichromat und 3 Th. Gyps: $K_2Cr_2O_7 + CaSO_4 = Cr_2O_3 + K_2SO_4 + CaO + 3O$ und Auskochen der geglühten Masse mit sehr verdünnter Salzsäure.

Chromalaun. Der Chromalaun, $K_2Cr_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, dunkelviolette oktaëdrische Krystalle, bildet sich in grosser Menge als Nebenprodukt bei der Fabrikation gewisser Theerfarben (Anilinviolet, Anilingrün, Anthracenroth). Er findet Anwendung als Mordant in der Färberei, zum Unlöslichmachen von Leim und Gummi, so wie zur Anfertigung wasserdichter Stoffe. Häufig stellt man auch aus ihm wieder Kaliumchromat dar.

Chromchlorid. Das Chromchlorid, Cr_2Cl_6, am besten durch Zersetzen von Schwefelchrom mit Chlor dargestellt, ist eine in violetten Blättchen krystallisirende, glänzende, glimmerartige Masse, die als Farbematerial, besonders in der Buntpapierfabrikation, Anwendung finden könnte, vorausgesetzt, dass sie billig herzustellen ist (J. 1883. 435).

Basisch chromsaures Eisenoxyd. Das basisch-chromsaure Eisenoxyd, $Fe_2(CrO_4)_3$, ist von Kletzinsky unter dem Namen Sideringelb als Aquarell- und rasch trocknende Oelfarbe empfohlen worden. Man stellt es dar durch Erhitzen einer mit Kaliumdichromat versetzten Lösung von neutralem Eisenchlorid; es scheidet sich ein feurig gelbgefärbter Niederschlag aus, der sorgfältig ausgewaschen und getrocknet wird.

Bleiweiss. Das Bleiweiss (basisches Bleicarbonat $2PbCO_3 . Pb(OH)_2$) wird auf verschiedene Weise dargestellt[1]). Man unterscheidet die holländische, französische, englische und deutsche Methode.

Bleiweissfabrikation nach der holländischen Methode. Die holländische Methode der Bleiweissfabrikation ist auf die Erscheinung begründet, dass metallisches Blei in Berührung mit Essigdämpfen, Kohlensäure und Sauerstoff bei geeigneter Temperatur in Bleiweiss verwandelt wird. Die Mittel, nach dieser Methode Bleiweiss zu fabriciren, sind verschieden. In Holland und Belgien, auch in einigen deutschen Fabriken wird das Blei in dünnen, spiralförmig gewundenen Blechen in irdene, inwendig glasirte Töpfe (Fig. 69) gebracht, auf deren Boden sich ordinärer mit Bierhefe gemischter Essig befindet; die Töpfe werden mit Bleiplatten bedeckt und in Pferdedünger eingegraben. Ein derartig vorgerichtetes Düngerbad (Fig. 70) wird Looge genannt. Durch die in dem Pferdedünger eintretende Gährung wird die

Fig. 69.

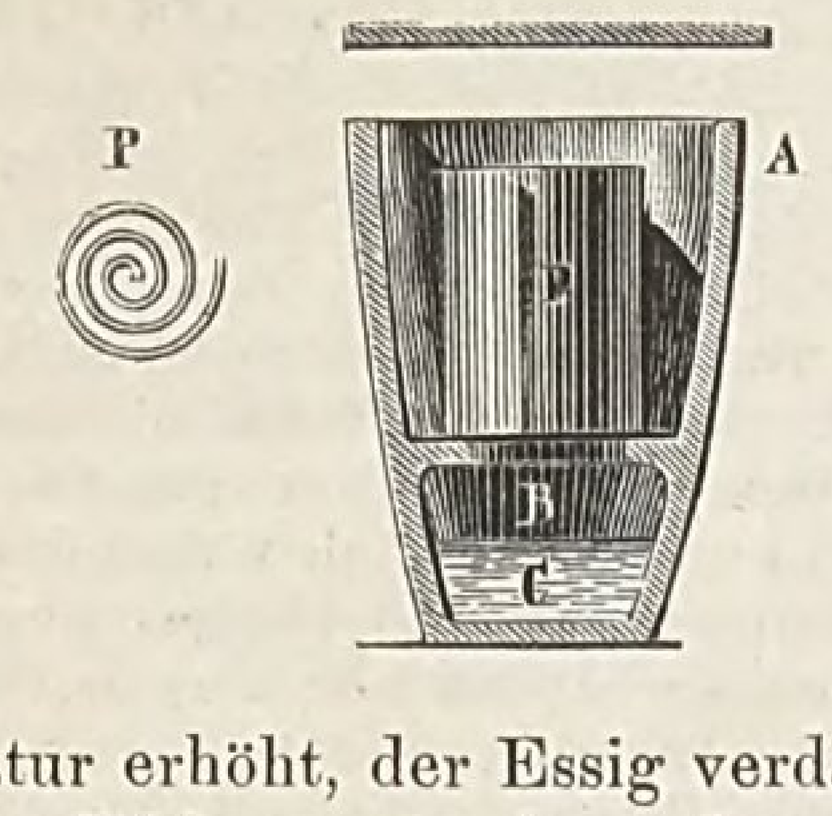


Fig. 70.



Temperatur erhöht, der Essig verdampft, und gibt dadurch unter Mitwirkung des Sauerstoffs zur Bildung von basischem Bleiacetat Anlass. Durch die in dem gährenden Dünger erzeugte Kohlensäure wird das basische Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 2Pb(OH)_2$, zersetzt in Bleiweiss und neutrales Bleiacetat.

Bleiweiss nach der deutschen Methode oder das Kammerverfahren. In den meisten Fabriken Deutschlands und namentlich Oesterreichs (so zu Klagenfurt und Wolfsberg in Kärnthen) hat man den Gebrauch des Düngers gänzlich beseitigt. Man nennt diese Methode der Bleiweissdarstellung das Kammerverfahren oder die deutsche Methode. Anstatt der Töpfe werden geheizte Kammern benutzt, in denen der Länge nach in mehrfachen Reihen über einander Latten sich befinden, über welche die Bleiplatten, dachförmig gebogen, gehängt werden. Der Boden der Kammern ist zuweilen mit einer Schicht Lohe, Früchten, Weinlager, faulenden Stoffen u. s. w.

1) J. 1881. 361; 1882. 451; 1883. 443; 1884. 403.

bedeckt, durch welche Essig langsam durchsickert. Besser ist folgende Einrichtung: Der Boden der Kammern ist eine mit durchlöcherten Dielen bedeckte Kufe, in welcher sich erwärmter Essig befindet. Durch die Oeffnungen der Dielen gelangen die Essigdämpfe in die Kammern. In allen diesen Fällen werden die Bleibleche von ihrer Oberfläche nach innen zu allmählich in Bleiweiss verwandelt. Dieses Rohprodukt wird von dem Gehalte an Bleiacetat durch Auswaschen von dem unangegriffenen, metallischen Blei durch Schlämmen befreit und kommt dann erst als reines Bleiweiss in den Handel. Der in neuerer Zeit vervollkommnete Apparat gestattet die Zuleitung von Luft, Wasserdampf und Essig, sowie diejenige der Kohlensäure in die Kammern. Dadurch wird die Fabrikation sicherer und zuverlässiger und das Produkt von mehr gleichbleibender Güte. Eine jetzt in England gebräuchliche Art der holländischen Bleiweissfabrikation besteht darin, das man das feingekörnte, mit 1 bis 1,5 Proc. Essig befeuchtete Blei in die, vom Boden aus mit Dampf auf ungefähr 35° erwärmten Fächer eines hölzernen Kastens bringt, in welchen ein Strom von Kohlensäure und hinreichend Dampf geleitet wird, um die Atmosphäre im Innern und das Blei eben feucht zu halten. Nach 10 bis 14 Tagen ist die Umwandlung vollendet. Das rohe Bleiweiss wird wie gewöhnlich gewaschen, geschlämmt, in einer Filterpresse von der Flüssigkeit getrennt und zuletzt getrocknet.

Die eigenthümliche Rothfärburg, welche Bleiweiss, nach dem holländischen Verfahren dargestellt, zuweilen zeigt, ist nach Kraemer (1872) eine Folge fehlerhafter Darstellung und des Mangels an Kohlensäure; der rothfärbende Körper selbst ist eine dem Bleisuboxyd sehr nahe stehende Verbindung.

Nach der englischen Methode.

Nach der englischen Methode wird Blei in einem Kessel geschmolzen, aus welchem es auf die Sohle eines grossen Flammenofens fliesst, zu welchem ein Gebläse fortwährend Luft führt. Das Blei zertheilt sich, bietet der Luft eine grosse Oberfläche dar und fliesst zu einer Rinne, deren Seitenwände mit kleinen Oeffnungen durchbohrt sind, durch welche die Bleiglätte abfliesst, während das schwerere Blei auf dem Boden der Rinne bleibt. Die fein zertheilte Bleiglätte, welche man auf diese Weise erhält, wird mit $^1/_{100}$ ihres Gewichtes in Wasser aufgelösten Bleizuckers befeuchtet und hierauf in horizontale Tröge gebracht, die oben verschlossen und unter einander verbunden sind. In diesem Zustande wird durch die Bleiglätte ein Strom von Kohlensäure geleitet, die in einem Flammenofen durch Verbrennung von Koks erzeugt wird. Durch eine Dampfmaschine bewegte Krücken rühren das Oxyd beständig um, wodurch die Verbindung der Kohlensäure mit dem Oxyd begünstigt wird. Das auf diese Weise erhaltene Bleiweiss deckt sehr gut und wird von den Engländern dem auf nassem Wege erhaltenen vorgezogen.

Bleiweissfabrikation nach der französischen Methode.

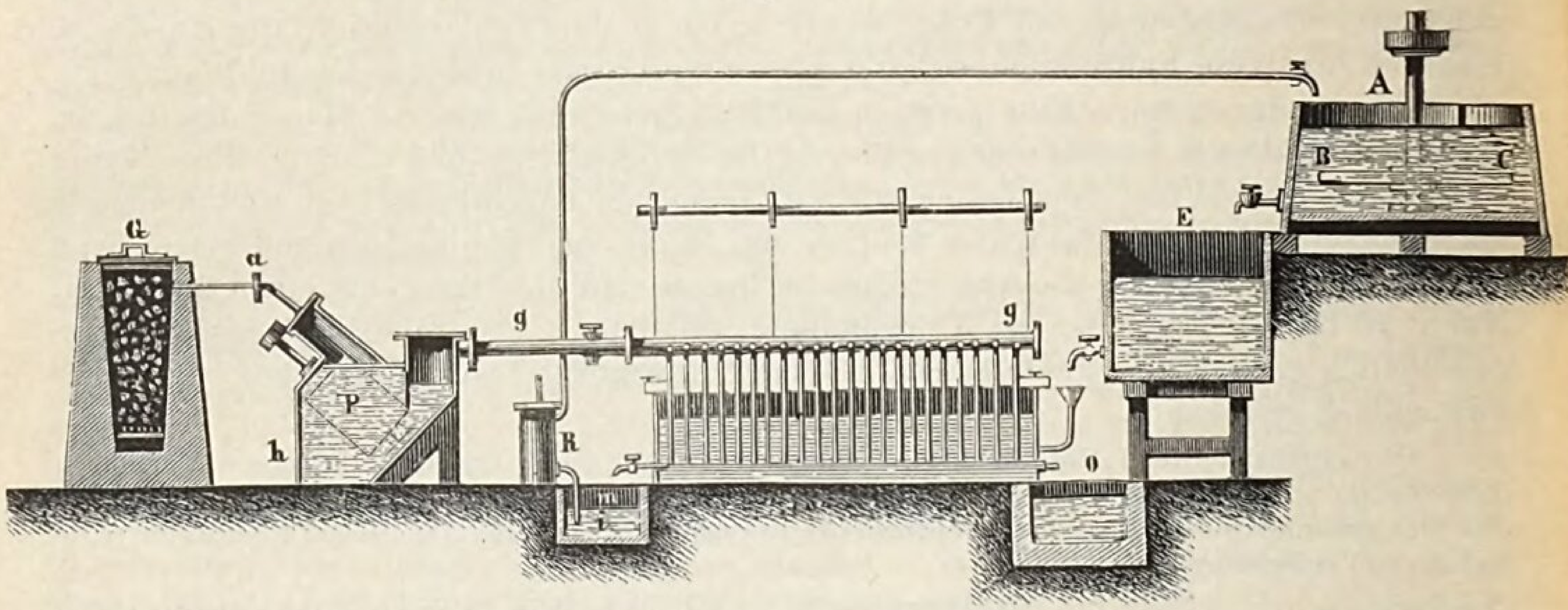
Die französische Methode oder das Verfahren nach Thénard und Roard ist das bei weitem allgemeinere Verfahren der Bleiweissfabrikation. Dasselbe besteht darin, Bleiglätte in Essigsäure aufzulösen, um eine Lösung von basischem Bleiacetat (Bleiessig, $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 2Pb(OH)_2$), zu erzeugen. Indem man dann durch diese Lösung Kohlensäuregas leitet, werden zwei Moleküle Bleioxyd als Bleiweiss ausgefällt, während neutrales Bleiacetat in Lösung zurückbleibt. Indem man die zurückbleibende Lösung von Neuem mit Bleiglätte behandelt, bildet sich wieder basisches Bleiacetat (Bleiessig), aus welchem durch Kohlensäure abermals zwei Moleküle Bleioxyd als Bleiweiss ausgefällt werden.

Der Apparat der Bleiweissfabrikation zu Clichy.

In Clichy stellte man das Bleiweiss in folgendem Apparat durch Zersetzen des Bleiessigs mittels Kohlensäure dar. In dem Bottich *A* (Fig. 71 S. 142) bewirkt man die Auflösung von Bleiglätte in Essigsäure, welche durch den Rührer *B C* beschleunigt wird; aus diesem Bottich fliesst die Lösung des dreibasisch essigsauren Bleies in den aus verzinntem Kupferblech bestehenden Behälter *E*, in welchem sich metallisches Blei, Kupfer und andere unlösliche Stoffe absetzen. Die klare Flüssigkeit fliesst aus *E* in den zur Zersetzung bestimmten Kasten, der mit einem Deckel bedeckt ist, durch welchen 800 Röhren bis ungefähr 32 Centim. tief in die Flüssigkeit führen. Diese Röhren sind durch die gemeinsame grössere Röhre *g* verbunden, welche wiederum mit den Waschkasten *P* in Verbindung steht. In diesem Waschkasten sammelt und reinigt sich die Kohlensäure, welche in einem kleinen Kalk-

ofen *G* durch die Zersetzung von 2,5 Th. Kreide und 1 Th. Koks unter Mitwirkung von atmosphärischer Luft erzeugt wird. Früher wurde die Kohlensäure durch Verbrennen von Holzkohle erzeugt. Nach Verlauf von 12 bis 14 Stunden ist die Zersetzung beendigt. Man lässt die über dem Bleiweiss stehende klare Lösung von neutralem Bleiacetat in den Kasten *i* und den Bodensatz in den Behälter *O* fliessen. Vermittels einer Pumpe *R* pumpt man die Lösung von dem neutralen essigsauren Blei

Fig. 71.



in den Bottich *A* zurück und fängt die Operation von Neuem an. Das in dem Behälter *O* befindliche Bleiweiss wird wiederholt mit Wasser gewaschen und das erste Waschwasser mit der Flüssigkeit in dem Bottich *A* vereinigt. Das ausgewaschene Bleiweiss wird getrocknet. Man verwendet auch die Kohlensäure, welche sich bei der Gährung des Mostes, der Bierwürze und Branntweinmaische entwickelt, oder man benutzt endlich z. B. bei Brohl, das der Erde entströmende Kohlensäuregas, indem man es durch ein Pumpwerk aufsaugt und durch Röhren dahin leitet, wo es benutzt werden soll.

Die Vorschläge Bleiweiss elektrolytisch herzustellen versprechen wenig Erfolg (J. 1884. 402).

Bleiweiss aus Bleisulfat. Das Bleisulfat, $PbSO_4$, wird in ansehnlicher Menge als Nebenprodukt bei verschiedenen chemischen Operationen, z. B. bei der Darstellung des Aluminiumacetates aus Alaun und Bleizucker, oder bei der Essigsäure aus Bleizucker und Schwefelsäure, als werthloses Nebenprodukt erzeugt, welches der schwierigen Reduction wegen bis jetzt nicht mit Vortheil auf metallisches Blei verarbeitet werden und seines geringen Deckungsvermögens wegen auch nicht anstatt Bleiweisses Anwendung finden konnte. Seit einiger Zeit hat man in Frankreich angefangen, das Bleisulfat durch kohlensaure Alkalien in Bleiweiss umzuwandeln. Matthey (1878) macht den sehr beachtenswerthen Vorschlag, das Bleisulfat behufs seiner Verwendung mit Aetzkalk unter Mitwirkung von Wasser in Bleihydroxyd und Calciumsulfat umzusetzen. Um das Bleisulfat vortheilhaft auf metallisches Blei zu benutzen, wird dasselbe lufttrocken mit 67 Proc. Kreide, 12 bis 16 Proc. Kohle und 37 Proc. Flussspath gemischt, in einem Ofen geschmolzen. Es wird hierbei zuerst Bleicarbonat gebildet, welches sodann durch die Kohle reducirt wird; auf der andern Seite entsteht Calciumsulfat, mit welchem der Flussspath zu Schlacke zusammenschmilzt: $PbSO_4 + CaCO_3 + 2C + nCaF_2 = Pb + 3CO + CaSO_4 + nCaF_2$.

Auf nassem Wege kann man es reduciren, indem man es mit Zink und Wasser zusammenbringt, wobei Chlorzink und metallisches Blei entstehen. Nach dem Vorschlage von Krafft führt man das Bleisulfat durch Kochen mit Baryumacetat in Bleizucker über. Beiläufig sei bemerkt, dass man seit einiger Zeit das Bleisulfat gemischt mit Chlornatrium und Chlorkalium zum Entzinken des mittels Zink entsilberten Werkbleies verwendet. Mit Salzsäure behandelt, bildet das Bleisulfat Chlorblei und freie Schwefelsäure.

Theorie der Bleiweissfabrikation. Betrachtet man das Bleiweiss einfach als Bleicarbonat, so lässt sich die Bleiweissbildung durch folgende zwei Gleichungen anschaulich machen:

I. $C_2H_4O_2 + 3PbO = Pb(C_2H_3O_2)_2 . 2Pb(OH)_2$.

II. $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 2Pb(OH)_2 + 2CO_2 = 2PbCO_3 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$.

Man sieht ein, dass eine beträchtliche Menge Bleiweiss durch eine verhältnissmässig geringe Menge von neutralem essigsauren Blei erzeugt werden kann. Die Bleiweisserzeugung würde auf diese Weise ohne Grenzen sein, wenn nicht das Bleiweiss eine gewisse Menge Bleizucker bände, wenn ferner bei der Fabrikation der Verlust an Essigsäure vermieden werden könnte.

Nach neueren Untersuchungen von Wigner und Harland (1877) ist jedoch das Bleiweiss kein basisches Carbonat, sondern eine Mischung von neutralem Carbonat mit Bleioxydhydrat und der Werth des Bleiweiss als Farbe sei allein von dem Verhältniss abhängig, in welchem beide mit einander gemengt sind.

Bleiweiss aus Chlorblei. Nach Tourmentin wird Bleiweiss mittels basischen Chlorbleies (aus Kochsalz und Bleiglätte) dargestellt, indem man diese Verbindung mit Wasser umrührt, durch das Gemenge einen Strom Kohlensäuregas leitet und die Flüssigkeit in einem bleiernen Kessel mit Kreidepulver so lange kocht, bis sie filtrirt nicht mehr durch Schwefelammonium geschwärzt wird. Das gebildete Bleiweiss wird durch Waschen von dem Kochsalz und dem Chlornatrium befreit, geschlämmt und getrocknet (J. 1877. 425).

Basisches Chlorblei als Surrogat des Bleiweisses. Das von Pattinson als Ersatzmittel des Bleiweisses vorgeschlagene basische Chlorblei wird dargestellt, indem man eine heisse Lösung von Chlorblei, $PbCl_2$, die im Kubikmeter 16 bis 20 Kilogrm. enthält, mit einem gleichen Volumen gesättigten Kalkwassers vermischt. Es setzt sich sogleich ein weisser Niederschlag, $PbCl_2 . Pb(OH)_2$, ab, der getrennt, gewaschen und getrocknet wird. Das Chlorblei wird durch Zersetzen von fein gemahlenem Bleiglanz in bleiernen Kesseln mit concentrirter Salzsäure dargestellt. Das sich hierbei entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird durch ein Rohr abgeleitet, entzündet und die Flamme in eine Schwefelsäurekammer geleitet, um auf diese Weise den Schwefel des Bleiglanzes zur Schwefelsäurefabrikation zu benutzen. Das Pattinson'sche Bleiweiss ist nicht ganz schneeweiss, sondern von einer etwas ins Bräunliche gehenden Farbe, welche aber in allen Fällen, wo das Bleiweiss mit etwas Schwarz oder Blau versetzt werden soll, kaum zu bemerken sein wird. Dagegen besitzt es eine ausgezeichnete Deckkraft.

Eigenschaften des Bleiweisses. Bleiweiss ist im reinen Zustande blendend weiss, ohne Geruch und Geschmack. Je nach der Darstellungsart zeigt das Bleiweiss ein verschiedenes Aussehen; von den in den Töpfen gelegenen Bleiblättern erhält man das sogenannte Schieferweiss, welches in Gestalt dünner Platten in den Handel kommt. Diejenigen Bleiplatten, mit denen die Töpfe zugedeckt waren, bekommen eine dickere Kruste, aus denen das gewöhnliche Bleiweiss gebildet wird. Das Kremser Weiss ist reines Bleiweiss, mittels Gummiwasser in Täfelchen geformt. Perlweiss ist mit etwas Berlinerblau oder Indigo oder vielleicht auch blauen Theerfarben versetzt. Grüneberg, v. Weise u. A. fanden das im Handel vorkommende Bleiweiss zusammengesetzt aus 2 Mol. kohlensaurem Blei und 1 Mol. Bleihydroxyd $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$ mit 86,3 Proc. Bleioxyd und 11,4 Proc. Kohlensäure. 100 Th. käufliches Bleiweiss von verschiedener Bezugsart enthielten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Bleioxyd . . .	83,77	85,93	86,40	86,25	84,42	86,72	86,5	86,51
Kohlensäure . .	15,06	11,89	11,53	11,37	14,45	11,28	11,3	11,26
Wasser	1,01	2,01	2,13	2,21	1,36	2,00	2,2	2,23

1. Kremserweiss. 2. Gefälltes Bleiweiss aus Magdeburg. 3. Harzer Bleiweiss. 4. Kremserweiss. 5. Kohlensaures Blei, durch Nachahmung der holländischen Methode von Hochstetter selbst erzeugt. 6. Bleiweiss aus Offenbach. 7. Bleiweiss aus Klagenfurt. 8. Englisches Bleiweiss, nach der holländischen Methode dargestellt.

Die deckenden Eigenschaften des Bleiweisses scheinen von dem Aggregationszustande abzuhängen; ein durch Fällung erhaltenes lockeres, krystallinisch-körniges, mithin an Bleicarbonat reicheres Bleiweiss deckt weniger, als ein nach der holländischen Methode bereitetes, dichteres. Es scheint, als ob die Deckkraft des Bleiweisses mit dem grösseren Gehalte an Hydroxyd zunehme, mit dem Gehalt an Bleicarbonat abnehme. Weise (1873) fand im

Bleiweisse bester Qualität (sogenannter Blume) . . .	11,16	Proc. CO_2
„ zweiter Qualität, noch sehr gut	11,68	„ „
„ dritter Qualität, noch vollkommen brauchbar .	12,28	„ „
Trommelrückstand, sehr schlechte Sorte	14,10	„ „
anormale Produkte der Kammern, ganz unbrauchbar . .	16,15	„ „

Streckung des Bleiweisses. Man versetzt oder streckt das Bleiweiss mit Schwerspath oder Barytweiss und schwefelsaurem Blei, seltener mit Witherit (kohlensaurem Baryt), Kreide, Gyps oder Thon. Die Mischungen von Bleiweiss und Schwerspath oder Barytweiss führen im Handel

folgende Namen: Venetianerweiss mit 50, Hamburgerweiss mit 66 und Holländisch Weiss mit 80 Proc. Baryumsulfat.

Zusatz von Schwerspath zum Bleiweiss behufs des Oelanstrichs ist nicht rationell, da der Schwerspath keine Deckkraft hat und somit viel Oelfirniss ohne Zweck verbraucht wird. Nach Stein ermittelt man in einem Gemenge von Bleiweiss mit Schwerspath die Menge des Bleiweisses am einfachsten durch den Glühverlust, welcher im direkten Verhältnisse zur Menge des kohlensauren Bleioxydes steht. Derselbe beträgt bei unvermischten Proben durchschnittlich 14,5 Proc.

Anwendung des Bleiweisses. Die Verwendung des Bleiweisses als Malerfarbe, zum Kitt, zum Leinölfirniss, zur Darstellung der Mennige ist bekannt. Mit der Anwendung des Bleiweisses ist der Nachtheil verbunden, dass dasselbe durch Schwefelwasserstoff ausserordentlich leicht in Schwefelblei verwandelt wird. Thénard hat vorgeschlagen, die durch Umwandlung des Bleiweisses in Bleisulfuret schwarz gewordenen Oelgemälde durch Behandeln derselben mit Wasserstoffsuperoxyd zu restauriren. Durch den Sauerstoff dieser Verbindung werde nämlich das Schwefelblei in weisses Bleisulfat verwandelt. In den meisten Fällen hat dieser Vorschlag nicht zum Ziele geführt.

Casseler Gelb und Turner's Gelb. Schmilzt man 1 Th. Salmiak mit 10 Th. Bleioxyd, so erhält man eine gelbe, blättrig-krystallinische Masse, welche, fein zerrieben und geschlämmt, das Casseler Gelb darstellt. Es soll nach der Formel $PbCl_2$, $7PbO$ zusammengesetzt sein. Behandelt man Bleioxyd mit Kochsalzlösung, so scheidet sich weisses Bleioxychlorid ab, welches nach dem Schmelzen Turner's Gelb genannt wird. Man hat diesem Präparate die Formel $PbCl_2$, $5PbO$ gegeben. Beide Farben haben seit der Einführung des Chromgelbes keine Bedeutung mehr.

Zinnverbindungen.

Musivgold. Das Musivgold (Zinnsulfid SnS_2) wird dargestellt, indem man ein Amalgam, aus 4 Th. Zinn mit 2 Th. Quecksilber bestehend, mit $2^1/_3$ Th. Schwefel und 2 Th. Salmiak innig mischt, das Gemenge in einen Kolben gibt, welchen man in einem Sandbade, ungefähr 2 Stunden lang, anfangs nicht völlig bis zum Glühen, dann nach und nach stärker erhitzt. Zuerst entweicht der Salmiak, darauf sublimirt das Quecksilber als Zinnober mit kleinen Mengen von Zinnchlorid verunreinigt, und zurück bleibt das Musivgold, von welchem jedoch in den meisten Fällen nur die obere Schicht aus einem brauchbaren Präparat besteht, während die untere Schicht als missfarbig abgesondert wird.

Der Vorgang bei der Bildung des Musivgoldes nach der gegebenen Vorschrift scheint folgender zu sein: Das Zinn zersetzt den Salmiak und bildet Zinnchlorür, welches sich mit unzersetztem Salmiak verbindet, ausserdem Wasserstoff und Ammoniak. Der Wasserstoff verbindet sich im Augenblicke des Freiwerdens mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff, welcher mit dem Ammoniak zu Ammoniumsulfhydrat zusammentritt. Letztere Verbindung setzt sich mit dem Zinnchlorür zu Salmiak und Einfach-Schwefelzinn um. Das Einfach-Schwefelzinn geht sofort durch Aufnahme von Schwefel in Musivgold über. Es ist auch möglich, dass das Ammoniumsulfhydrat sich mit dem Schwefel zu einem Ammoniumpolysulfuret vereinigt, welches unmittelbar aus dem Zinnchlorür Musivgold bilden kann. Das Quecksilber verflüchtigt sich als Zinnober und scheint hierbei keinen andern Zweck zu haben, als zu bewirken, dass das Musivgold für Augenblicke Gasform annehmen kann. Der Salmiak und das Quecksilber wirken aber auch physikalisch günstig bei der Bildung von Musivgold ein, indem sich beide vor der Rothglühhitze verflüchtigen und daher jede Wärmemenge binden, welche eine höhere Temperatur erzeugen und eine Zersetzung des Musivgoldes nach sich ziehen würde. Es ist übrigens Thatsache, dass Musivgold untadelhaft auch ohne Quecksilber dargestellt werden kann. Das Musivgold erscheint, wenn die Operation gut gelungen, in zarten goldgelben oder bräunlichgelben metallglänzenden Schuppen, welche sich zwischen den Fingern wie Talk anfühlen. Es löst sich in Schwefelkalimetallen zu Sulfosalzen, aus denen durch Zusatz von Säuren nichtkrystallinisches gelbes Zweifach-Schwefelzinn ausgeschieden wird. Möglich, dass es gelingen wird, durch sehr langsame Abscheidung des Zweifach-Schwefelzinns aus einer Lösung von Zinnsulfid-Schwefelnatrium das Musivgold auf nassem Wege zu erhalten. Es lässt sich auf die Oberfläche der Körper in den dünnsten Schichten zertheilen und wird zur unechten Vergoldung auf Holz, Gyps, Pappe, Papiermaché, Messing, Kupfer u. dgl. verwendet, indem man es mit Eiweiss aufträgt; man überzieht es nachher, wie bei Lampen, mit einem Lack. Gegenwärtig ist es zum grossen

Theile durch die weit schöneren Bronzepulver (Bronzefarben) verdrängt worden und findet nur noch beim Bronziren der Lampenfüsse Anwendung, da das gewöhnliche Bronzepulver durch den häufig sauer reagirenden Lack bald aufgelöst werden würde.

Zinnsalz. Das Zinnsalz (Chlorzinn) wird im krystallisirten Zustande ($SnCl_2 . 2H_2O$) durch Auflösen von Zinnspänen in Salzsäure und Abdampfen der Lösung dargestellt [1]). Nach Nöllner soll man die Salzsäure, so wie sie sich aus den Retorten entwickelt, sogleich auf granulirtes Zinn, das in Vorlagen von Steingut eingefüllt ist, einwirken lassen, und die aus den Vorlagen abfliessende concentrirte Zinnsalzlösung in zinnernen Pfannen unter Zusatz von granulirtem Zinn eindampfen. Nach C. Künzel wird das Zinn der Weissblechabfälle vortheilhaft auf Zinnsalz verarbeitet. Das Zinnsalz erscheint in farblosen, durchsichtigen, monoklinoëdrischen Prismen, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Die wässrige Lösung scheidet sehr bald ein basisches Salz ab. Diese Abscheidung wird durch Zusatz von Weinsäure vermieden. Man benutzt das Zinnsalz als Reductionsmittel von Indig, Eisenoxyd und Kupferoxyd und als Beizmittel, hauptsächlich zur Darstellung der rothen Farben mit Cochenille und in der Krapp- und Türkischrothfärberei zum Aviviren und Rosiren.

Das sogenannte salpetersaure Zinn der Färber wird durch Auflösen von gekörntem Zinn in Königswasser erhalten; diese Auflösung führt in der Färberei auch den Namen Physik, Composition, Rosirsalz; sie enthält Zinnchlorid, $SnCl_4$, und Zinnchlorür. Eine Verbindung des Zinnchlorids mit Salmiak, $SnCl_4 + 2NH_4Cl$, wird unter dem Namen Pinksalz in der Kattundruckerei als Beize benutzt. Eine concentrirte wässerige Lösung dieses Salzes ändert sich beim Kochen nicht, die verdünnte aber lässt alles in dem Doppelsalze enthaltene Zinnoxyd durch Kochen fallen. Dieses Verhalten, sowie seine neutrale Eigenschaft machen das Pinksalz besonders geeignet, anstatt des immer sauer reagirenden Zinnchlorürs als Beizmittel zu dienen. Das Zinnchlorid wurde früher in Frankreich vielfach zur Bereitung von Fuchsin verwendet. In flüssiger Form dient es unter Anderem zum Färben mit Jodgrün auf Wolle und Halbwolle. Man erhält es im Handel in schönen grossen Krystallen von der Formel $SnCl_4 . 5H_2O$.

Natriumstannat. Das Natriumstannat (Zinnoxyd-Natron), Na_2SnO_3, eine gegenwärtig in der Färberei und Zeugdruckerei häufig angewendete Verbindung, lässt sich auf verschiedene Weise darstellen. Früher erhielt man dieselbe dadurch, dass man metallisches Zinn mit Perusalpeter verquickte, die erhaltene Masse auflöste und zur Krystallisation abdampfte. Nach der von Young vorgeschlagenen Methode schmilzt man den Zinnstein mit Aetznatron zusammen und lässt die geklärte Lösung der geschmolzenen Masse krystallisiren. Eisen, Kupfer u. dergl., die sich in kleiner Menge stets in dem Zinnstein finden, werden durch das überschüssige Natron als unlösliche Oxyde abgeschieden. Brown fand, dass sich beim Kochen von metallischem Zinn mit Bleioxyd und Natronlauge unter Abscheidung von metallischem Blei Natriumstannat bildet. Darauf gründete Häffely seine Methode der Darstellung von Natriumstannat. Man digerirt in einem Metallgefässe Bleiglätte mit Natronlauge von ungefähr 22 Proc. Natrongehalt und verdünnt die entstandene Lösung, wenn man das zu erzeugende Natriumstannat in Lösung aufbewahren will, und zwar über dem Niederschlage. In die Lösung des Natriumplumbates, welche zur Beschleunigung der Operation erhitzt wird, bringt man granulirtes Zinn, worauf Blei in Form von Bleischwamm sich ausscheidet und Natriumstannat sich bildet. Man kann jedoch auch sofort die Natronlauge mit Bleiglätte und granulirtem Zinn zusammenbringen und das Gemisch kochen, bis alles Zinn gelöst ist.

Vor einer Reihe von Jahren ist in England in der Färberei ein Doppelsalz von Natrium mit Arsensäure und Zinnsäure (Zinnoxyd) in Gebrauch gekommen. Die Anwendung dieses giftigen Doppelsalzes als Ersatz für reines Natriumstannat, welche nur durch die damit verbundene Ersparniss veranlasst wurde, ist aber keineswegs zu rechtfertigen. Das Natriumstannat — Präparir- oder Grundirsalz — wird der Wohlfeilheit wegen auch zuweilen durch Auflösen von

1) J. 1867. 295; 1868. 335.

Zinnsalz in überschüssiger Natronlauge dargestellt. In diesem Falle bildet sich allerdings Natriumstannit (Zinnoxydul-Natron), welches sich aber durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Kali und Zinnoxydul zersetzt; letzteres geht an der Luft sofort in Zinnoxyd über. Auch beim ruhigen Stehen der Lösung von Natriumstannit zersetzt sich das Zinnoxydul in Zinn und Zinnoxyd; ersteres geht in der Luft nach und nach in Zinnoxyd über.

Zinkverbindungen.

Zinkweiss. Das Zinkweiss, Zinkoxyd, ZnO [1]), welches in sehr bedeutender Menge als Ersatzmittel für Bleiweiss angewendet wird, stellt man aus metallischem Zink durch Erhitzen an der Luft oder direkt aus den Erzen (zu Newark in Pennsylvanien und zu Ougrée bei Lüttich) dar. Nach der ersten Methode bringt man das Zink in Retorten aus Glashäfenmasse, welche denen der Leuchtgasfabriken sehr ähnlich und mit einer Oeffnung versehen sind, durch welche sie beschickt werden, und wodurch die Zinkdämpfe entweichen. Die Retorten liegen zu 8 bis 18 in zwei rückwärts zusammenstossenden Reihen in einem Flammenofen. Sobald die Retorten bis zum Weissglühen erhitzt worden sind, wird Zink in jede Retorte gebracht. Das Metall verwandelt sich in Dämpfe, welche durch die Oeffnung der Retorte entweichen und sogleich nach ihrem Austritt aus der Retorte einen bis auf 300° erhitzten Luftstrom treffen, durch welchen das Zink verbrannt und in Zinkoxyd verwandelt wird. Das entstandene lockerer Zinkoxyd wird durch den Luftstrom fortgerissen und in Kammern geführt, in welchen es sich allmählich absetzt. Das so erhaltene Zinkoxyd ist von weisser Farbe und kann sofort, ohne Mahlen oder Schlämmen mit dem Firniss verrieben werden. Bei der direkten Darstellung von Zinkweiss aus den Erzen wird das geröstete Erz auf dem Roste eines Ofens, der zuerst mit Brennstoff (Koks oder Anthracit) beschickt ist, zum Glühen gebracht und dann unter den Rost ein Luftstrom geführt. Sobald das Zink anfängt zu verdampfen, leitet man die entweichenden Dämpfe nach den Condensationskammern, vorher aber noch durch ein Kanalsystem, in welchem sie unter Luftzutritt stark erhitzt werden, wobei dieselben vollständig zu Zinkweiss verbrennen. Auch durch Behandeln von Zink mit überhitzten Wasserdämpfen erhält man (unter Wasserstoffentwicklung) Zinkoxyd. Dieses Verfahren findet Anwendung beim Entzinken des Werkbleies, welches nach dem Verfahren von Cordurié (siehe Silber) mittels Zink entsilbert worden ist.

Nach dem Verfahren von Schnabel (J. 1880. 100) wird der Blei, Silber, Kupfer u. dgl. enthaltende Zinkstaub in bleiernen Gefässen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammonium in Ammoniakwasser digerirt. Die dadurch erhaltene ammoniakalische Zinklösung wird, nachdem das ebenfalls theilweise aufgelöste Kupfer durch Zink ausgefällt worden, destillirt und das erzeugte Zinkcarbonat durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt. Die in den bleiernen Gefässen zurückbleibenden Silber und Blei haltigen Oxyde werden behufs Gewinnung des Silbers beim Treibprocess zugeschlagen. Um nun aus denselben auch das Blei zu entfernen und als Bleiweiss zu gewinnen, werden nach Kosmann die ausgewaschenen Rückstände getrocknet und zur Zerstörung der etwa gebildeten Carbonate geglüht. Sie werden dann mit einer warmen Lösung von essigsaurem Blei behandelt, bis alles Bleioxyd gelöst ist, worauf man aus der erhaltenen Lösung von basisch essigsaurem Blei durch Einleiten von Kohlensäure Bleiweiss fällt.

Das Zinkweiss kommt etwas theurer zu stehen als das Bleiweiss, deckt aber besser und zwar decken 10 Gewichtstheile Zinkweiss denselben Flächenraum wie 13 Gewichtstheile Bleiweiss. Der Zinkweissanstrich hat ferner vor dem Bleiweissanstrich den Vortheil, dass er auch bei schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen eine weisse Farbe behält. Durch Zusatz verschiedener Metallfarben kann man dem Zinkweiss jede beliebige Färbung ertheilen, so grün durch Rinman's Grün, blau durch Ultramarin, citronengelb durch Schwefelkadmium und chromsaures Zink, orangegelb durch Schwefelantimon, schwarz durch Kienruss.

1) J. 1877. 419; 1881. 367; 1882. 453; 1883. 444; 1884. 408.

Zinkvitriol. Der Zinkvitriol, Zinksulfat, schwefelsaures Zink, auch weisser Vitriol oder Galitzenstein, $ZnSO_4 . 7H_2O$, kommt theils in der Natur als neueres Gebilde durch Verwitterung der Zinkblende entstanden vor, theils wird er künstlich aus der Blende dargestellt, theils auch als Nebenprodukt bei der Entwickelung von Wasserstoff erhalten. In grösserer Menge findet er sich auch in den Pyritabbränden, aus denen er durch Auslaugen gewonnen wird. Er kommt in weissen Stücken vor, die zusammenziehend metallisch schmecken und als Zusatz zu den trocknenden Oelen bei der Firnissbereitung, zur Feuerversilberung, zum Desinficiren der Kloaken und in den Kattundruckereien benutzt werden. Beim Erhitzen zerfällt der Zinkvitriol in Zinkoxyd, Schwefligsäure und Sauerstoff. Mit einer Lösung von Schwefelbaryum gefällt, bildet das Zinksulfat ein Gemisch von Schwefelzink und Baryumsulfat, welches nach dem Glühen und Pulvern als Bleiweisssurrogat unter dem Namen Griffith's Zinkweiss oder Zinkolith vielfach Anwendung findet. Wird dieses Produkt unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf abgeröstet, so wird das Schwefelzink unter Bildung von Schwefelwasserstoff vollständig in Zinkoxyd umgewandelt und eine von freiem Schwefel reine Farbe erzeugt.

Chromsaures Zink. Das Zinkchromat (chromsaures Zink), durch Fällen von Zinkvitriol mit Kaliumdichromat erhalten, ist ein schön gelber Niederschlag, der in dem Kattundruck Anwendung findet, da er sich in Ammoniak löst und nach der Verflüchtigung des Ammoniaks als unlösliches Pulver wieder abscheidet. Ausserdem kommt auch ein basisches Zinkchromat $ZnCrO_4 + Zn(OH)_2$ unter dem Namen Zinkgelb in dem Handel vor.

Chlorzink. Das Chlorzink, $ZnCl_2$, erhält man durch Auflösen von metallischem Zink in Salzsäure oder am vortheilhaftesten als Nebenprodukt in den Soda- und Schwefelsäurefabriken, wenn man die überflüssige und häufig kaum zu verwerthende Salzsäure noch warm auf gemahlene Zinkblende einwirken lässt und den entweichenden Schwefelwasserstoff sogleich durch Verbrennen zu Schwefligsäure und Wasser wieder zur Schwefelsäurefabrikation benutzt. Die erhaltene Lösung wird bis zum Syrup abgedampft. Seit einiger Zeit stellt man massenhaft Chlorzink dar, indem man die Röstrückstände der (häufig blendehaltigen) Pyrite, ehe man sie weiter auf Kupfer und Silber und Eisen verarbeitet, mit Wasser auszieht und die Lösung von Zinksulfat mit Chlornatrium zersetzt, wobei als Nebenprodukt Natriumsulfat auftritt. Wasserfrei erhält man das Chlorzink durch Erhitzen eines Gemenges von Zinkvitriol und Kochsalz: $ZnSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + ZnCl_2$, wobei Chlorzink sublimirt. Ihrer Eigenschaft wegen, gewisse organische Substanzen in Folge von Wasserentziehung mehr oder minder zu verändern, lässt sich eine concentrirte Chlorzinklösung in vielen Fällen anstatt der englischen Schwefelsäure verwenden. So ist z. B. das Chlorzink im Stande, die Schwefelsäure beim Läutern des Rüböls zu ersetzen, da das Chlorzink nur die Unreinigkeiten, nicht aber das Oel selbst angreift. Da die Farbstoffe des Krapps durch Chlorzink nicht verändert werden, dagegen die Holzfaser dadurch zerstört wird, so wird man Krapp ebenso wohl durch Chlorzinkösung als durch Schwelfelsäure in Garancin überführen können. Seit einiger Zeit wird das Chlorzink auch beim Verseifen der Fette behufs der Abscheidung der Stearinsäure anstatt der Schwefelsäure angewendet, ebenso bei der Bereitung des Pergamentpapieres und des Aethers. Mit dem besten Erfolge hat man das Chlorzink zum Conserviren von Holz, namentlich der Eisenbahnschwellen, benutzt, ferner zum Zersetzen des Chlorkalkes, zum Bleichen der Papiermasse und zum Leimen derselben. In England findet es unter den Namen Sir William Burnett's Fluid oder Drew's Desinfectant als Desinfectionsmittel vielfache Anwendung. Neuerdings ist das Chlorzink als Mordant für lösliches Anilinblau (auf Baumwolle) in Vorschlag gebracht worden. Das sogenannte Löthsalz ist eine Verbindung von Chlorzink mit Salmiak ($2NH_4Cl + ZnCl_2$); in Lösung als Löthwasser erhält man es durch Auflösen von 20 Grm. Zink in starker Salzsäure und Zusetzen von 20 Grm. Salmiak. Zinkoxychlorür, basisch salzsaures Zinkoxyd dadurch erhalten, dass man in flüssiges Chlorzink (oder Eisen- oder Maganchlorür) Zinkweiss einrührt, ist in neuerer Zeit von Sorel als plastische Masse (Metallkitt, Zahnkitt) vorgeschlagen worden.

Antimonverbindungen.

Antimonoxyd. Das Antimonoxyd, Sb_2O_3, durch Rösten von Schwefelantimon oder durch Fällen von Chlorantimonlösung mit kohlensaurem Natrium, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages dargestellt, ist neuerdings als Bleiweisssurrogat vorgeschlagen worden. Seiner Eigenschaft wegen, bei Gegenwart von Alkali Sauerstoff aufzunehmen und dadurch in Antimonsäure Sb_2O_5 überzugehen, die zur Bereitung von Anilinroth in Vorschlag gebracht worden ist, kann man das Antimonoxyd zur Umwandelung des Nitrobenzols in Anilin, ferner zur Darstellung von Jodcalcium benutzen. Im letzteren Falle trägt man in Antimonoxyd, welches in Kalkmilch suspendirt ist, Jod ein, so lange als dasselbe sich noch löst.

Schwefelantimon. Das ausgesaigerte Schwefelantimon, *Antimonium crudum*, Sb_2S_3, findet sich im Handel meist in der kegelförmigen Gestalt der Gefässe, in denen es erstarrt; es ist metallischglänzend, graphitfarben, sehr weich und auf dem Bruche strahlig krystallinisch. Es enthält gewöhnlich Eisen, Blei, Kupfer und Arsen (vergl. S. 85). Es findet zum Ausbringen des Goldes aus goldhaltigem Silber, in der Veterinärmedicin, in der Feuerwerkerei und zur Bereitung der Zündpillen der Zündnadelgewehre Anwendung.

Goldschwefel, wesentlich Antimonpentasulfid, Sb_2S_5, wird durch Zersetzen von Natriumsulfantimoniat mit Salzsäure erhalten. Er wird mit zum Vulkanisiren von Kautschuk verwandt.

Neapelgelb. Das Neapelgelb, eine orangegelbe, sehr beständige Oel- und Schmelzfarbe, ist wesentlich antimonsaures Bleioxyd und wird auf folgende Weise dargestellt: Man mengt 1 Th. Brechweinstein mit 2 Th. Bleinitrat und 4 Th. Kochsalz, glüht das Gemenge bei mässiger Rothglühhitze zwei Stunden lang, sodass es schmilzt, und bringt die geglühte Masse nach dem Erkalten in Wasser, wo sie zu einem feinen Pulver zerfällt und das Kochsalz sich auflöst. Für Schmelzfarben wird das Neapelgelb, um es heller zu machen, mit Bleiglas zusammengeschmolzen. Neuerdings stellt man es durch Rösten eines Gemenges von antimoniger Säure mit Bleiglätte dar.

Antimonzinnober. Der Antimonzinnober (Antimonoxysulfuret, $Sb_6S_6O_3$), ein dem Zinnober an Farbe ähnliches Präparat, wird erhalten, indem man Natrium- oder Calciumthiosulfat auf Antimonchlorür und Wasser einwirken lässt; es bildet sich beim Erhitzen bis zum Sieden ein Niederschlag, der sich leicht absetzt, ausgewaschen und getrocknet wird. Er bildet ein carminrothes zartes Pulver von sammetähnlicher Beschaffenheit. Luft und Licht verändern ihn nicht. Er kann als Wasserfarbe wie als Oelfarbe Verwendung finden. Um ihn in Grossen darzustellen, verfährt man auf folgende Weise: 1) Man röstet Schwefelantimon in einem Luftstrom, welchem Wasserdampf beigemengt ist; das Schwefelantimon verwandelt sich hierbei zum grössten Theile in Antimonoxyd. Die beim Rösten sich bildende Schwefligsäure dient zur Darstellung von Calciumthiosulfat (aus den Sodarückständen). Das Antimonoxyd wird in gewöhnlicher Salzsäure gelöst. 2) Man füllt mit Dampf geheizte grosse Holzbottiche zu $^7/_8$ mit der Lösung des Calciumthiosulfats an, setzt dann nach und nach Antimonchlorürlösung zu und erhitzt unter Umrühren bis auf etwa 60°. Die Reaction tritt bald ein und es bildet sich ein orangerother Niederschlag, der nach dem Absetzenlassen auf einem Leinwandfilter gesammelt, ausgewaschen und bei etwa 50° getrocknet wird. Einige Farbenfabriken sollen sich des Brechweinsteins zur Darstellung des Antimonzinnobers bedienen.

Quecksilberverbindungen.

Quecksilberoxyd. Das Quecksilberoxyd, Rothoxyd, HgO, durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemisches von Quecksilberoxydnitrat mit metallischem Quecksilber dargestellt, ist ein ziegelrothes, aus kleinen Krystallschüppchen bestehendes Pulver. Durch Fällen von Quecksilberchlorid mit Aetzkalk erhält man das Oxyd als gelben Niederschlag. Das rothe Quecksilberoxyd findet zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate und zum Anstrich für den eisernen Körper der Oceandampfer, als Mittel gegen Molluskenansatz, Anwendung.

Quecksilberchlorid. Das Quecksilberchlorid, Sublimat, $HgCl_2$, wird durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilber mit Kochsalz: $HgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2$, oder auf nassem Wege durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure, oder endlich durch Kochen einer Chlormagnesiumlösung mit Quecksilberoxyd: $MgCl_2 + HgO = HgCl_2 + MgO$, dargestellt. Im sublimirten Zustande bildet es eine weisse krystallinische Masse, die bei 260° schmilzt, bei 290° siedet, sich in 13,5 Th. Wasser von 20° und in 1,85 Th. Wasser von 100°, ferner in 2,3 Th. kaltem und in 1,18 Th. siedendem Alkohol auflöst. Das Quecksilberchlorid findet Anwendung zum Conserviren von Holz (Kyanisiren), zur Bereitung von Anilinroth, im Zeugdruck als Reservage, zum Stahlätzen und zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate. Als Holzconservationsmittel hat man die Verbindung $HgCl_2$, 2KCl, die man durch Kochen von Wasser, Carnallit und Quecksilberoxyd erhält, in Vorschlag gebracht.

Zinnober. Der Zinnober (Schwefelquecksilber, Quecksilbersulfid, Mercuricumsulfid) HgS kommt, wie Seite 91 erwähnt, in der Natur als natürlicher Zinnober in rothen, derben Massen oder in durchsichtigen, rothen Krystallen vor, und war schon zu Plinius' Zeiten unter dem Namen Minium bekannt. Man stellt jedoch den Zinnober, um ihn als Farbenmaterial anzuwenden, stets künstlich dar. Auf trockenem Wege erhält man den Zinnober, indem man 540 Th. Quecksilber mit 75 Th. Schwefel innig mengt und das entstandene schwarze Pulver in eisernen Gefässen bei mässigem Feuer bis zum Schmelzen, und darauf in irdenen, nur lose verstopften Gefässen im Sandbade erhitzt. Die sublimirte Masse erscheint cochenillerothglänzend, im Bruche faserig; sie gibt beim Zerreiben ein charlachrothes Pulver, den präparirten Zinnober, dessen Farbe um so schöner ist, je reiner die Materialien und je freier die schwarze Verbindung von überschüssigem Schwefel war. Einigen Chemikern zufolge soll man die Scharlachfarbe des Zinnobers dadurch sehr erhöhen, dass man dem Gemenge vor dem Sublimiren 1 Proc. Schwefelantimon zusetzt und den Zinnober nach dem Zerreiben Monate lang an einem dunklen Orte mit verdünnter Salpetersäure digerirt oder den etwa beigemengten Schwefel durch Digestion mit Kalilauge entfernt. Auf nassem Wege erhält man den Zinnober (Vermillon), indem man weissen Präcipitat (NH_2HgCl, den man durch Fällen einer Auflösung von Quecksilbersublimat mit Ammoniak erhält) mit einer Auflösung von Schwefel in Schwefelammon digerirt (Liebig) oder (nach Hausamann) mit Natriumthiosulfatlösung bis 80° erwärmt, oder nach Martius, indem man 1 Th. Schwefel, 7 Th. Quecksilber und 2 bis 3 Th. concentrirter Schwefellösung Tage lang mit einander schüttelt. Nach der Brunner'schen Methode, die tadellosen Zinnober liefert, mengt man 114 Th. Schwefel mit 300 Th. Quecksilber und setzt zur Beschleunigung des Processes etwas Kalilösung zu. Auf einfache Weise geschieht das Mischen dadurch, dass man beide Bestandtheile in gut verschlossene, starke Flaschen bringt und dieselben an irgend einen sich hin und her bewegenden Balken einer Dampfmaschine oder den einer Sägemühle befestigt. Die schwarze Verbindung wird mit einer Lösung von 75 Th. Kali in 400 Th. Wasser gemischt und im Wasserbade bei 45° erhitzt. Nach einigen Stunden nimmt die Masse eine rothe Farbe an; sie wird zur Abkühlung in kaltes Wasser gegossen, auf Filtern gesammelt, gewaschen und getrocknet. — Der im Handel vorkommende Zinnober wurde früher mitunter mit Mennige, Eisenoxyd und Chromzinnober verfälscht; gegenwärtig kommt nicht selten Gyps (bis zu 15 bis 29 Proc.) beigemengt vor. Beim Erhitzen bleiben diese Substanzen zurück. Mennige, das gewöhnlichste Verfälschungsmittel des Zinnobers, lässt sich auch dadurch nachweisen, dass ein mit Mennige verfälschter Zinnober beim Uebergiessen mit Salpetersäure — in Folge von Bleisuperoxydbildung — braun wird und mit Salzsäure behandelt Chlorgas entwickelt. Reiner Zinnober ist in Natriumsulfhydrat, NaSH, leicht und vollkommen löslich (J. 1881. 365).

Knallquecksilber. Das Knallquecksilber, Mercuridfulminat oder knallsaure Quecksilber $C_2N_2HgO_2 + H_2O$. Dasselbe kann angesehen werden als Mercuridnitroacetonitril, $CHg(NO_2)CN$. Es wurde von Howard entdeckt und früher Howard's Knallpulver genannt. Man löst bei gelinder Wärme 1 Kilogr. Quecksilber in 5 Kilogr. Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht und versetzt die Lösung mit noch 5 Kilogr. Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird in 6 tubulirten Retorten vertheilt und in jede Retorte zu der noch warmen Flüssigkeit 10 Liter Alkohol von 0,833 spec. Gewicht zugegossen. Nach Verlauf von einigen Minuten beginnt eine grosse Menge Gas sich zu entwickeln, und es bildet sich ein weisser Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und zur Entfernung der Säure mit kaltem Wasser gewaschen wird. Das Filter wird darauf mit dem Niederschlage auf einem Kupferbleche oder auf einer Porzellanplatte, welche durch Wasserdampf nicht bis zu 100° erwärmt wird, ausgebreitet und getrocknet. Aus 100 Th. Quecksilber erhält man auf diese Weise 118 bis 128 Th. Knallquecksilber; nach der Theorie müsste man 142 Th. erhalten. Der getrocknete Niederschlag wird in kleine Partien getheilt und eine jede derselben in Papier eingeschlagen, besonders aufbewahrt. Das knallsaure Quecksilberoxyd bildet weisse, durchsichtige Krystallnadeln, die

bis zu 186° erhitzt oder heftig gestossen mit starkem Knalle detoniren. Vorzüglich leicht explodirt das Knallquecksilber auf Eisen, wenn es mit einem eisernen Instrumente geschlagen wird. Mit 30 Proc. Wasser gemischt, lässt es sich ohne Gefahr auf einer Marmortafel mit einem hölzernen Pistill fein reiben.

Zündhütchen. Das Knallquecksilber wird in grosser Menge zum Füllen der Zündhütchen gebraucht. Die Zündhütchen sind aus dünn gewalztem Kupferblech gefertigt, die, um das Auseinanderspringen während des Entzündens zu vermeiden, häufig an den Seiten gespalten sind. Um die Zündhütchen zu füllen, reibt man 100 Th. Knallquecksilber auf Marmortafeln mit Reibern oder Walzen aus Buchsbaumholz mit 30 Th. Wasser fein und setzt zu dem Brei 50 Th. Salpeter, oder 62,5 Th. Salpeter und 29 Th. Schwefel, oder 60 Th. Mehlpulver. Der nasse Brei wird auf Papierunterlagen getrocknet und vermittels Haarsieben gekörnt. Die Körner werden auf Papier ausgebreitet und in flachen Holzkästen getrocknet. Auf das in das Zündhütchen gelegte Korn des Zündpulvers wird in manchen Fabriken ein kleines Kupferplättchen gelegt, das fest auf die Zündmasse aufgepresst wird. Andere Fabriken überkleiden das Korn mit einer weingeistigen Lösung von Schellack, Mastix oder Sandarak, welche aber wegen der oxydirenden Einwirkung auf das Kupfer zu verwerfen sind; am zweckmässigsten ist eine Auflösung von Mastix in Terpentinöl. Das Korn wird in dem Hütchen mit einer Harzauflösung befestigt und zum Schutze vor der Feuchtigkeit mit dieser Lösung überzogen. 1 Kilogr. Quecksilber, in Knallquecksilber verwandelt, ist zur Füllung von 40 000 Zündhütchen ausreichend. Für Jagdflinten reicht diese Menge für 57 600 Zündhütchen hin. Obgleich das Knallquecksilber weit schneller explodirt als das Schiesspulver, so geschieht doch die Explosion langsam genug, um ein Projectil fortschleudern zu können. Auf diesem Umstande beruht die Möglichkeit, mit Zündhütchen ohne Pulver zu schiessen. Seit einigen Jahren hat man nicht ohne Erfolg versucht, das Knallquecksilber zum Füllen der Kapseln durch ein Gemenge von Bleipikrat und Kaliumchlorat zu ersetzen.

Silberverbindungen.

Silbernitrat. Das Silbernitrat (Silbersalpeter, Höllenstein) $AgNO_3$, wird aus kupferhaltigem Silber dargestellt, indem man dasselbe in Salpetersäure löst, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand bis zum vollständigen Zersetzen des salpetersauren Kupfers erhitzt. Die zurückbleibende Masse wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt und zum Krystallisiren abgedampft; die erhaltenen Krystalle werden geschmolzen und in Form von Stängelchen gebracht. Man benutzt das Silbernitrat zum Wegbeizen von Wucherungen in der Chirurgie, zur Erzeugung von Silberspiegeln, bei der Herstellung von mit Silber plattirtem Kupferblech, zu Zwecken der Decoration von Porzellan und anderen Produkten der Keramik, in grösster Menge zu photographischen Zwecken, jährlich annähernd für 30 000 000 Mark, und endlich zum Zeichnen der Wäsche. Zeichentinte. Eine dazu anwendbare Zeichentinte (unauslöschliche Tinte) besteht aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten, wovon die eine, mit welcher man die zu beschreibende Stelle befeuchtet, aus einer Lösung von Pyrogallussäure in einem Gemisch von Wasser und Weingeist, die andere, womit man schreibt, aus einer mit etwas arabischem Gummi versetzten ammoniakalischen Lösung von Silbersalpeter besteht.

Goldverbindungen.

Goldpurpur. Der Goldpurpur oder Purpur von Cassius ist ein zuerst von Cassius in Leiden 1663 dargestelltes Goldpräparat, welches die Eigenschaft besitzt, Glasflüssen eine schöne rothe Farbe zu ertheilen und daher in der Buntglasfabrikation, sowie in der Glas- und Porzellanmalerei angewendet wird. Man stellt ihn dar, indem man eine Lösung von Goldchlorid mit Zinnsesquichlorid versetzt. Nach Bolley verfährt man am zweckmässigsten, wenn man 10,7 Th. Zinnchlorid-Chlorammonium mit Zinn digerirt, bis dasselbe aufgelöst ist, mit 18 Th. Wasser verdünnt, die Goldlösung mit 36 Th. Wasser verdünnt und beide Flüssigkeiten vermischt. — Er erscheint als braunes, purpurrothes oder schwarzes Pulver von wechselnder Zusammensetzung, über dessen chemische Constitution noch nicht endgültig entschieden ist. Dass das Gold darin nicht im feinzertheilten metallischen Zustande, sondern oxydirt enthalten ist, ist minder wahrscheinlich als die neuerdings ausgesprochene Ansicht, dass das Gold darin in einer purpurrothen Abart enthalten sei. Nach dieser Ansicht wäre der Goldpurpur nichts Anderes, als eine Mischung von höchst fein vertheiltem metallischem Golde mit Zinnoxyd, eine Ansicht, der sich auch W. Stein anschliesst, insofern sie mit seiner Restfarbentheorie im Einklange steht. Nach Scheerer ist es wahrscheinlicher Au_2O,Sn_2O_3. Ein gut zubereiteter Goldpurpur muss 39,68 Proc. Gold enthalten.

Goldsalz. Das **Goldsalz**, welches in der Photographie zur Tönung oder Färbung der Papierbilder Anwendung findet, ist entweder **Goldchlorid-Chlornatrium**, $AuCl_3.NaCl.2H_2O$, oder **Goldchlorid-Chlorkalium**, $2AuCl_3.KCl.3H_2O$.

Manganverbindungen.

Braunstein. Der **Braunstein**, Mangansuperoxyd, MnO_2 (vgl. S. 47) dient zur Bereitung von Sauerstoffgas, von Chlor und unterchlorigsauren Salzen (Chlorkalk), zur Darstellung des Broms aus den Mutterlaugen von der Verarbeitung der Stassfurter Carnallite und Kainite, zur Jodgewinnung aus dem Kelp, zum Entfärben und Färben des Glases, in der Glas- und Emailmalerei, zur braunen Töpferglasur, zur Färbung der Masse gewisser Arten feineren Steingutes, zum Färben und Marmoriren der Seifen, beim Eisenpuddeln, zur Herstellung des Ferromangan's und überhaupt der Manganlegirungen, in der Färberei und Zeugdruckerei zur Erzeugung von Bisterbraun, zur Darstellung des übermangansauren Kalis, welches in der Desinfection eine grosse Rolle spielt u. dgl. Die wichtigste Anwendung des Braunsteins ist jedoch die zur Entwickelung von Chlor.

Braunstein-produktion. Die Produktion an Braunstein in Deutschland ist etwa folgende:

Giessen	7 500	Tonnen
Provinz Hessen-Nassau	20 200	„
Stromberg bei Kreuznach	1 250	„
Ilfeld und Elbingerode am Harze	3 000	„
Herzogthum Sachsen-Gotha (Liebenstein)	3 000	„
Gesammtproduktion etwa:	34 000	Tonnen.

Braunstein-probe. Der Handelswerth des Braunsteins ist abhängig: von der Menge des ausserhalb des Manganoxyduls (MnO) vorhandenen Sauerstoffs oder auch des Chlors, welche der Braunstein zu entwickeln vermag und von den Beimengungen an in Säure löslichen Substanzen (kohlensaurer Kalk, kohlensaurer Baryt, Eisenoxyd), welche bei der fabrikmässigen Anwendung des Braunsteins zur Chlorentwickelung einen Theil der benutzten Säure sättigen; auch können zwei verschiedene, von jenen Beimengungen freie Braunsteinsorten, um eine gleiche Menge Chlor zu entwickeln, verschiedene Mengen Säure erfordern und dadurch ungleichen Werth erhalten; dies ist z. B. der Fall, wenn eine Braunsteinsorte ausser Mangansuperoxyd auch Manganoxyd, Mn_2O_3, und zwar als Hydrat enthält. Durch beigemengte Gangarten wie Quarz, Schwerspath wird der Preis durch den Raum und das Gewicht, welche sie auf dem Transporte nutzlos einnehmen, sehr erhöht.

Nach den Versuchen von R. **Fresenius** ist die zum Trocknen des Braunsteins geeignetste Temperatur 120°, weil dabei alles hygroskopische Wasser, aber kein Hydratwasser fortgeht. Für Handelszwecke ist es bequemer und vollkommen ausreichend, den fein gepulverten Braunstein in dünner Schicht sechs Stunden lang bei 100° zu trocknen, zumal auch in England alle Braunsteinproben mit bei 100° getrockneten Pulvern angestellt werden und eine allgemeine Uebereinstimmung in diesem Punkte nicht hoch genug angeschlagen werden kann. Unter der grossen Anzahl der vorgeschlagenen **Braunsteinproben** sei die zuerst von **Thomson** und **Berthier** vorgeschlagene und später von **Will** und **Fresenius** vereinfachte Methode angeführt, welche sich darauf gründet, dass ein Molekül Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt, durch seinen frei werdenden Sauerstoff ein Molekül Oxalsäure in zwei Moleküle Kohlensäure umzuwandeln vermag:

$$MnO_2 + H_2SO_4 + H_2C_2O_3 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Aus dem Gewichte der entwichenen Kohlensäure lässt sich dann leicht der Gehalt des Braunsteins an Mangansuperoxyd berechnen.

Auf titriranalytischem Wege führt man die Braunsteinprobe aus: 1) indem man nach **Mohr** den Braunstein durch Schwefelsäure unter Zusatz von überschüssiger titrirter Oxalsäure versetzt, und den unzersetzt gebliebenen Theil der Oxalsäure durch Chamäleonlösung ermittelt; 2) indem man aus dem Braunstein mittels Salzsäure Chlor sich entwickeln lässt und das Chlor entweder mittels Arsenigsäure bestimmt, welche durch das Chlor in Arsensäure übergeführt wird: $As_2O_3 + 4Cl + 2H_2O = As_2O_5 + 4ClH$, oder durch das Chlor Jod aus einer Jodkaliumlösung abscheidet: $Cl_2 + 2JK = J_2 + 2ClK$, und das Jod mittels Schwefligsäure oder thioschwefelsaurem Natriums bestimmt; 3) indem man den Braunstein in einem Gemenge von Eisenchlorür

und Salzsäure löst: $MnO_2 + 2FeCl_2 + 4HCl = MnCl_2 + Fe_2Cl_6 + 2H_2O$, und den unzersetzt gebliebenen Antheil Eisenchlorür mittels Chamäleon oder zweifachchromsaurem Kaliums bestimmt.

Uebermangansaures Kalium.

Das übermangansaure Kalium oder Kaliumpermanganat, $KMnO_4$ [1]), wird zur Sauerstoffdarstellung, zu Desinfections- und Beichzwecken, in der Färberei, in der Kosmetik so wie als Oxydationsmittel in der volumetrischen Analyse vielfach benutzt.

Man stellt das Kaliumpermanganat auf folgende Weise dar. 500 Kilogrm. Kalilauge von 45° B. (= 1,44 spec. Gewicht) werden mit 105 Kiliogrm. Kaliumchlorat eingedampft und während des Eindampfens mit 180 Kilogrm. gepulverten Braunsteins gemengt und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die Masse ruhig fliesst. Man rührt bis zum Erkalten. Die pulverige Masse wird nun in kleinen eisernen Kesseln zur Rothglut erhitzt, die erkaltete Masse zerschlagen, dann in einem Kessel mit viel Wasser erhitzt, darauf der Ruhe überlassen. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abgegossene klare Lösung wird hierauf zur Krystallbildung abgedampft. 180 Kilogrm. Braunstein geben 98 bis 100 Kilogrm. krystallisirtes Permanganat. Der Vorgang hierbei ist annähernd folgender: Beim Schmelzen der Mischung bildet sich Kaliummanganat und Chlorkalium:

$$6MnO_2 + 2KClO_3 + 12KOH = 6K_2MnO_4 + 2KCl + 6H_2O;$$

Beim Auflösen der Schmelze zerfällt das mangansaure Kalium in Kaliumhydroxyd, Mangansuperoxydhydrat und übermangansaures Kalium:

$$3K_2MnO_4 + 6H_2O = 4KOH + 2KMnO_4 + MnO_2 + 4H_2O.$$

Es geht folglich $^1/_3$ der Mangansäure unter Bildung von Mangansuperoxyd verloren. Dasselbe ist der Fall, wenn man nach den Vorschlägen von Tessié du Motay die Ueberführung des Manganates in Permanganat durch Magnesiumsulfat bewirkt:

$$3K_2MnO_4 + 2MgSO_4 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2SO_4 + 2MgO.$$

Aus diesem Grunde ist der Vorschlag Staedler's, das mangansaure Kalium durch Chlor in übermangansaures überzuführen, ein sehr beachtenswerther: $2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KCl + 2KMnO_4$.

Das Chlor lässt sich hierbei durch Brom ersetzen, wobei als Nebenprodukt Bromkalium auftritt.

Die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin leitet zur Herstellung von übermangansauren Salzen durch eine wässerige Lösung eines mangansauren Salzes den elektrischen Strom; es entsteht das Permanganat neben dem Hydroxyd des betreffenden Metalles und neben freiem Wasserstoff.

Zu Desinfectionszwecken dient meist ein Gemenge von Kalium- und Natriumsalz oder auch nur Natriumpermanganat, welches von Condy in London in die Technik eingeführt wurde. Eine Lösung davon ist Condy's liquid; ein Gemisch von Natriumpermanganat und schwefelsaurem Eisenoxyd ist unter dem Namen Kühne's Desinfectionsmittel bekannt. Ausser zum Desinficiren und Bleichen wendet man das Kaliumpermanganat zur Erzeugung von Manganbraun auf Baumwolle und unter dem Namen Chamäleonbeize zum Färben gewisser Holzarten an.

1) J. 1881. 358; 1882. 447; 1883. 437; 1884. 397.

III. Abschnitt.

Rohstoffe und Produkte der chemischen Grossindustrie.

Kalisalze.

Quellen des Kalis.

Das Kali findet sich weit verbreitet im Mineralreich und in der organischen Natur.

Für technische Zwecke benutzbare Kaliquellen sind gegenwärtig folgende:

A. Anorganische Kaliquellen.

I. die natürlichen Mutterlaugensalze Carnallit, Sylvin, Kainit und Schönit,
II. der Feldspath und ähnliche Gesteine,
III. das Meerwasser und die Mutterlauge der Salinen,
IV. der natürliche Kalisalpeter;

B. Organische Kaliquellen.

V. die Asche der Pflanzen,
VI. die Schlempekohle von der Verarbeitung der Rübenmelasse,
VII. die Seealgen (als Nebenprodukt der Jodgewinnung),
VIII. der Schweiss der Schafwolle.

Natürliche Mutterlaugensalze.

Die Bildung der gewaltigen Salzablagerung erklärt sich durch die sog. Salzbuchten. Das Kaspische Meer hat z. B. in seinem nördlichen Theil eine Bucht, den Kara Boghaz, welche mit ihrer Fläche von etwa 16 000 Quadratkilom. in die Turkmenensteppe einschneidend, nur durch einen engen und flachen Kanal, welcher stellenweise nicht mehr als 200 Meter breit und 1 Meter tief ist, mit dem Hauptbecken des Meeres in Verbindung steht. Durch diesen Kanal strömt nun seit Jahrtausenden das Wasser, welches nur 0,63 Salz enthält (S. 198), mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 6 Kilom. in der Stunde. Durch die trocknen, dörrenden Steppenstürme, welche über ihm fortbrausen, werden die einströmenden Wasser mit solcher Schnelligkeit verdunstet und concentrirt, dass sich das darin enthaltene Salz in fester Form absetzt. Die natürliche Folge dieses Processes ist nun, dass die Hauptwassermasse das Kaspischen Meeres, welcher an ihrer südlichen und südöstlichen Seite stets neue Mengen süssen Wassers durch die Ströme zugeführt werden, in ihrem Salzgehalt zurück geht und immer mehr entsalzt wird, während in den Kara Boghaz das ausgeschiedene Salz, dessen Menge Baer auf täglich 350 000 Tonnen schätzt, ein regelmässiges Salzlager bildet. Würde der flache Kanal, welcher die Verbindung mit dem Kaspischen Meere bildet, durch irgend welche Umstände einmal geschlossen und die über den Salzablagerungen der Kara Boghaz stehende Mutterlaugenmasse, welche schon jetzt von den Steppenbewohnern als Bittere Brunnen — Adji Koussar — bezeichnet werden, ebenfalls zum Eintrocknen und Krystallisiren gebracht, so entstände dort eine mit unseren norddeutschen Salz- und Kalisalzlagern vollkommen übereinstimmende Bildung. Daraus ergibt sich, dass alle normal gebildeten Salzlager aus Steinsalz und darüber gelagerten Abraumsalzen (Kali-Magnesia-Verbindungen u. dgl.) bestehen müssen und dass da, wo diese oberen Salze fehlen, die Bildung des Lagers entweder vorzeitig unterbrochen wurde, oder durch spätere Hebungen oder Ueberfluthungen die leichter löslichen Mutterlaugensalze wieder fortgespült wurden.

Die zur Bildung des Stassfurter Salzlagers[1]) erforderliche Zeit wird auf 15000 Jahre berechnet. Durch die Verdunstung von Meerwasser während der wärmeren Jahreszeit schied sich hier eine 7 bis 8 Centim. dicke Schicht Chlornatrium ab, in der kälteren Jahreszeit dagegen aus dem frisch zufliessenden Salzwasser eine etwa 7 Millim. starke Schicht Anhydrit, $CaSO_4$, gleichsam als Jahresring. Als der weitere Zufluss von Meerwasser aufhörte begannen auch die Kali- und Magnesiumsalze aus der angesammelten Mutterlauge auszukrystallisiren. An Stelle der Anhydritschnüre treten im Steinsalze zunächst solche von Polyhalit auf, wonach die etwa 60 Meter mächtige Steinsalzschicht die Polyhalitregion genannt wird. In der nun folgenden Ablagerung, der Kieseritregion, wurde das noch stets vorherrschende Steinsalz mit Kieserit und Carnallit verunreinigt; letzteres Salz tritt immer mehr hervor, bis das Salzgemenge schliesslich in ein bauwürdiges Carnallitlager übergeht. Der Carnallit bildet in einer Mächtigkeit von 25 Meter das Hangende des ganzen Salzlagers; derselbe ist aber mit Steinsalz und Kieserit derart durchwachsen, dass die Schicht aus durchschnittlich 55 Proc. Carnallit, 26 Proc. Steinsalz, 17 Proc. Kieserit und 2 Proc. Anhydrit mit Thon besteht. Ausserdem enthält der Carnallit Boracit in Knollen eingelagert, welcher durch Ausklauben besonders gewonnen wird. Dann folgt eine etwa 8 Meter mächtige Salzthonschicht, welche wesentlich aus Calciumsulfat, Magnesiumcarbonat und Thon besteht. Darüber liegt eine 40 bis 90 Meter mächtige Anhydritschicht und schliesslich Buntsandstein. Nur an wenigen Stellen ist zwischen letzteren beiden eine 40 bis 120 Meter mächtige Schicht von jüngerem Steinsalz mit nur wenigen Polyhalitjahresringen eingelagert. Durch die von Südost nach Nordwest gehende Erhebung wurde das Becken dann in zwei Theile getheilt, worauf durch eindringendes Wasser die Salze theils gelöst, theils zersetzt wurden. Carnallit liess so ein Gemenge von Chlorkalium, Steinsalz und Kieserit, als sog. Hartsalz zurück. In entsprechender Weise bildet sich Kainit u. s. w.

Als ursprüngliche Bildungen sind anzusehen: Steinsalz (NaCl), Anhydrit ($CaSO_4$), Polyhalit ($K_2SO_4 . MgSO_4 . 2CaSO_4 . 2H_2O$), Kieserit ($MgSO_4 . H_2O$), Carnallit ($KMgCl_3 . 6H_2O$), Boracit, ($2Mg_3B_8O_{15} . MgCl_2$) und Douglasit ($K_2FeCl_4 . 2H_2O$). Carnallit zerfliesst an feuchter Luft, ist in Wasser leicht löslich und bildet sich nur aus einer chlorkaliumhaltigen Chlormagnesiumlösung, welche mindestens 26 Proc. Chlormagnesium enthält. Der den Carnallit stets begleitende Kieserit ist amorph und durchscheinend, besitzt ein spec. Gew. von 2,517, wird an der Luft durch Aufnahme von Wasser trübe und geht in Bittersalz über. Von späteren Bildungen kommen vor Sylvin (KCl), Tachhydrit ($CaCl_2 . 2MgCl_2 . 12H_2O$), Bischofit ($MgCl_2 . 6H_2O$), Krugit ($K_2SO_4 . MgSO_4 . 4CaSO_4 . 2H_2O$), Reichhardtit ($MgSO_4 . 7H_2O$), Glauberit ($CaSO_4 . Na_2SO_4$), Astrakanit ($Na_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$) und besonders Kainit. Im reinsten Zustande ist er vollkommen weiss und der Formel $K_2SO_4 . MgSO_4 . MgCl_2 . 6H_2O$ entsprechend zusammengesetzt; als bergmännisch gewonnenes Produkt, welches im gemahlenen Zustande als werthvolles Düngesalz Absatz findet, ist derselbe stets mit Chlornatrium verwachsen, so dass er nach Precht aus etwa 24 Proc. Kaliumsulfat, 16,5 Proc. Magnesiumsulfat, 13 Proc. Chlormagnesium, 14 Proc. Wasser, 31 Proc. Chlornatrium und 1,5 Proc. Gyps und Thon besteht.

1) In Stassfurt wurde 1839 ein Bohrloch angesetzt, welches 1843 in einer Tiefe von 256 Meter die oberste Schicht des Salzgebirges erreichte. Obgleich die Soole statt des gehofften Chlornatriums viel Chlormagnesium und Kali enthielt, so wurden doch von der preussischen Regierung in Stassfurt 1852 2 Schächte angehauen und in 5 Jahren auf 330 Meter bis in das Steinsalz niedergebracht, nachdem von 256 bis 280 Meter die Kali- und Magnesiasalze durchörtert waren. Auch die anhaltische Regierung sah sich durch die auf preussischer Seite erzielten Aufschlüsse bewogen, auf ihrem Gebiete in der Nähe von Stassfurt ebenfalls einen Tiefbau auf Steinsalz ins Leben zu rufen, und später traten noch die Salzbergwerke Neu-Stassfurt, in Löderburg bei Stassfurt und Douglashall bei Westeregeln hinzu. Vgl. F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Stassfurt, 2. Aufl. Halle 1875; Ad. Frank, Die Stassfurter Kali-Industrie 1875 (im A. W. Hofmann'schen Berichte über die Wiener Ausstellung von 1873, I S. 351; Mitth. d. Gewerbfl. 1884. 205); Reinwarth, Die Steinsalzablagerungen bei Stassfurt und die dortige Kali-Industrie, Dresden 1871; C. Ochsenius, Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze, Halle 1877; G. Krause, Die Industrie von Stassfurt und Leopoldshall und die dortigen Bergwerke, Cöthen 1877. J. 1860. 211; 1881. 209; 1882. 304; 1883. 310; 1884. 325.

Die jährliche Förderung des Stassfurter Beckens betrug durchschnittlich in Tonnen:

In dem Zeitraum	Steinsalz	Carnallit und Kieserit	Kainit	Boracit
von 1861 bis 1865	44494	29603	—	2,9
„ 1866 „ 1870	58937	118099	11689	16
„ 1871 „ 1875	64233	433859	18039	17
„ 1876 „ 1880	96856	643363	55773	84

1883 wurden fast 1 Million Tonnen Carnallit verarbeitet und 226000 Tonnen Kainit.

Durch Tiefbohrungen sind die Kalisalze auch bei Bernburg, Vienenburg, Thiedenhall, bei Lüneburg, am Huy, bei Lübtheen und Issenitz in Mecklenburg, zu Altmirsleben in der Altmark und ausserhalb Deutschlands zu Kalusz in Galizien, sowie am südlichen Abhange des Himalayagebirges nachgewiesen.

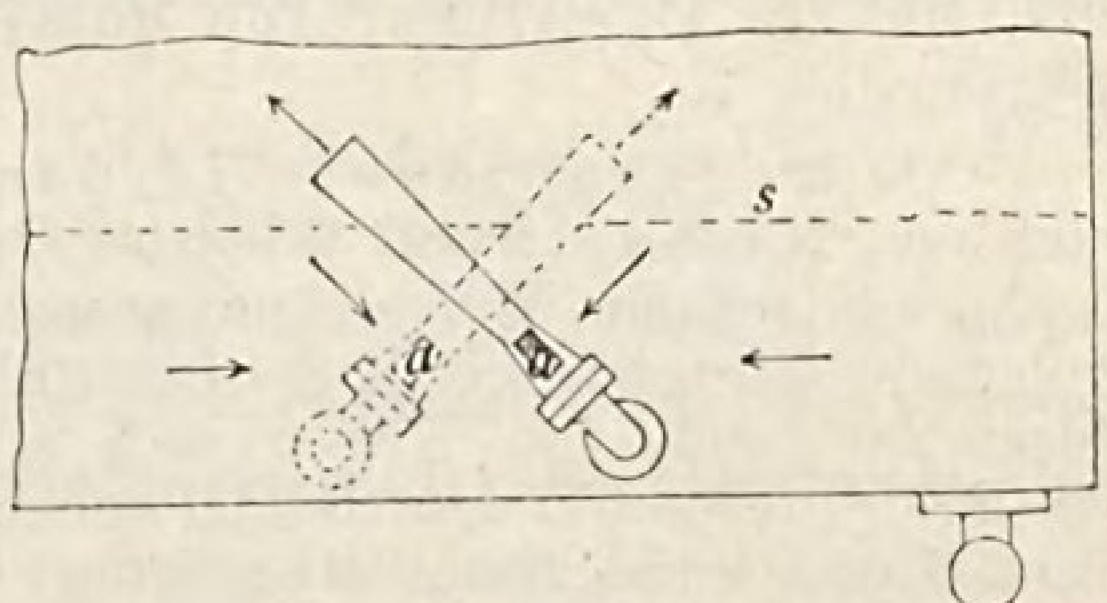
Herstellung von Chlorkalium. Die Herstellung von Chlorkalium [1]) beruht auf der Krystallisation dieses Salzes aus einer heiss gesättigten Carnallitlösung während des Erkaltens, wobei Chlormagnesium in Lösung bleibt.

Die Chlorkaliumfabrikation zerfällt nach Precht gegenwärtig im Wesentlichen in folgende Operationen: 1) Lösen des Rohsalzes, 2) Verdampfen der Mutterlauge, 3) Lösen des künstlichen Carnalitts, 4) Reinigung des auskrystallisirten Chlorkaliums.

Nachdem das in Stücken von verschiedener Grösse angelieferte Rohsalz mittels Steinbrecher oder Mühlen zerkleinert worden ist, gelangt dasselbe durch Hebewerke (Elevatoren) in hochstehende Lösekessel von etwa 12 Kubikm. Inhalt, in denen sich eine siedendheisse, vorzugsweise Chlormagnesium enthaltende Salzlösung befindet. Bei gleichzeitiger Einströmung von gespanntem Wasserdampfe wird Chlorkalium und Chlormagnesium gelöst, während Steinsalz und Kieserit ungelöst bleiben.

Nach Dupré werden zum Lösen von Kalisalzen Strahlapparate (Fig. 72) so angebracht, dass ihre Saugöffnungen *a* mit dem Raume unter dem Siebboden *s*, die Ausstossöffnungen mit dem Raume über dem Siebboden in Verbindung stehen. Gleichzeitig bekommt der ausgestossene Flüssigkeitsstrom durch entsprechende Lage des Strahlapparates oder der Verbindungsröhren eine solche Richtung, dass dadurch ein lebhafter Kreislauf der Flüssigkeit und der Salztheile über dem Siebboden erzeugt wird [2]).

Fig. 72.



Die erhaltene heisse Lösung von 1,32 spec. Gewicht lässt man in besonderen Gefässen von den schwebenden Bestandtheilen (Kieserit und Thonschlamm) klären und sie alsdann in eiserne Krystallisirkasten fliessen, in denen bei der in 2 bis 3 Tagen erfolgten Abkühlung ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium auskrystallisirt. In einigen Fabriken wird die heisse Rohsalzlösung mit Wasser verdünnt, wodurch die Ausscheidung des Chlornatriums vermindert und eine Krystallisation von fast reinem Chlorkalium erzielt wird. Um das in der Mutterlauge noch vorhandene Chlorkalium

1) In Stassfurt wurde die erste Chlorkaliumfabrik von A. Frank im Jahre 1861 gegründet, der sich dann bald darauf eine zweite Anlage von Vorster und Grüneberg anschloss. Die Zahl der Fabriken stieg in Folge der für Chlorkalium erzielten hohen Preise sehr rasch, 1864 waren bereits 18 Fabriken vorhanden, wodurch aber eine Ueberproduktion an Chlorkalium herbeigeführt wurde. Nachdem die erste Krisis überwunden war, nahm die Verarbeitung der Salze gleichen Schritt mit der bereits angegebenen Förderung, und bald zählten Stassfurt, Leopoldshall und Umgegend 33 Fabriken, von denen dann mehrere im Laufe der Zeit in andere Hände übergingen, oder unter Bildung von Aktiengesellschaften vereinigt wurden (vgl. J. 1866. 210; 1871. 279; 1875. 474; 1881. 223; 1882. 305; 1883. 310; 1884. 326).

2) Vgl. J. 1883. 312; 1884. 327; Fig. 68 steht dort auf dem Kopfe.

zu gewinnen, wird dieselbe auf eine solche Concentration eingedampft, dass das Chlorkalium in Form von künstlichem Carnallit fast vollständig auskrystallisirt und nur 1 Proc. in Lösung bleibt. Der künstliche Carnallit wird in heissem Wasser gelöst und beim Erkalten eine zweite Krystallisation von Chlorkalium gewonnen. Das von beiden Krystallisationen erhaltene Chlorkalium wird durch Waschen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur von Chlormagnesium und zum Theil von Chlornatrium gereinigt, in Calciniröfen oder auf durch Dampf erwärmten Darren getrocknet und dadurch zum Versandt fertig gestellt. Die Mutterlauge von der zweiten Krystallisation und die aus Chlorkalium, Chlornatrium und Chlormagnesium bestehende Waschlauge werden zum Lösen des Rohsalzes verwendet.

Von dem im Rohsalze vorhandenen Chlorkalium werden etwa 75 bis 85 Proc. gewonnen, während der Rest als Verlust im Löserückstand, in der Endlauge und in dem beim Klären der Rohsalzlösung sich abscheidenden Schlamm auftritt. Der Gehalt des Absatzschlammes an Chlorkalium ist je nach der Beschaffenheit des Rohsalzes sehr verschieden und kann manchmal ganz bedeutend sein, so dass derselbe in einigen Fabriken calcinirt und als Düngesalz mit 18 bis 24 Proc. Chlorkalium in den Handel gebracht wird. Beträgt der Verlust in der Fabrikation 20 Proc., so sind zur Darstellung von 100 Kilogrm. 80procentigem Chlorkalium 625 Kilogrm. 16procentiges Rohsalz erforderlich, welche den Fabrikanten i. J. 1882 (einschl. 5 Pfg. Fracht für 100 Kilogrm.) auf 6,56 Mark zu stehen kamen; die Ausgaben für Arbeitslohn betragen etwa 120 Pfg. und für Kohlen etwa 160 Pfg. für 100 Kilogrm. 80procentiges Chlorkalium. Zur täglichen Verarbeitung von 50 Tonnen Rohsalz rechnet man auf einen Inhalt der Krystallisirgefässe von 350 Kubikm.; demnach würden gegenwärtig bei einer täglichen Verarbeitung von 3500 Tonnen ein Gesammtinhalt der Krystallisirgefässe von 24 500 Kubikm. erforderlich sein.

Zur Salpeterfabrikation findet meistens 80procentiges Chlorkalium Verwendung, während zur Darstellung von Potasche ein reines, möglichst chlornatriumfreies Produkt erforderlich ist.

Als Nebenprodukte in der Chorkaliumfabrikation werden aus dem Löserückstand Kieserit und Glaubersalz gewonnen. Die Gewinnung des ersteren geschieht in der einfachsten Weise, indem man das im Löserückstand vorhandene Chlornatrium löst, wobei der schwerlösliche Kieserit zerfällt und sich als feiner Schlamm abscheidet, welch' letzterer durch Aufnahme von Wasser nach einigen Stunden erhärtet, und in geformten 25 Kilogrm. schweren Blöcken in den Handel kommt. Aus einem Theil des Kieserits wird an Ort und Stelle durch Lösen und Krystallisiren reines Bittersalz dargestellt.

Die Glaubersalzfabrikation[1]), welche nur im Winter betrieben wird, beruht auf der in wässeriger Lösung bei einer unter 0° liegenden Temperatur eintretenden wechselseitigen Umsetzung von Chlornatrium mit Magnesiumsulfat, zu welchem Zwecke der Gesammtrückstand in Wasser gelöst, die gewonnene concentrirte Lauge nach erfolgter Klärung in hochstehenden, flachen, aus Holz hergestellten Kühlschiffen der Winterkälte ausgesetzt wird. Die Krystallisation ist bei mässiger Kälte in einer Nacht beendet. Die Kühlschiffe nehmen zur Zeit eine Oberfläche von etwa 10 000 Quadratmeter ein, und reichen zu einer Verarbeitung des Löserückstandes von etwa 150 000 Tonnen Carnallit in einem Winter bei mässiger Kälte aus (vgl. S. 200).

Herstellung von Kaliumsulfat.

Die Umsetzung von Chlorkalium in Kaliumsulfat durch Glaubersalz, welche wiederholt zur Darstellung von Kaliumsulfat versucht wurde, hat sich im Grossen als nicht praktisch erwiesen, weil die beiden Sulfate der Alkalien allzugrosse Neigung haben, sich mit einander zu einem Doppelsalze zu verbinden. Dagegen stellt man gegenwärtig grosse Mengen Kaliumsulfat aus dem Chlorkalium mit Hülfe von Schwefelsäure dar. Dies geschieht genau in derselben Weise, wie die Umwandlung des Steinsalzes in Sulfat bei dem Leblancsodaprocess und in denselben Apparaten und Oefen, unter gleichzeitiger Salzsäuregewinnung.

1) J. 1865. 289; 1868. 280; 1875. 392.

Grüneberg und Schmidtborn liessen eine heisse Lösung von Chlorkalium und Schönit krystallisiren. Der neben Carnallit erhaltene Schönit ergab mit Chlorkalium Kaliumsulfat und Carnallit, welche durch Krystallisation getrennt wurden (J. 1869. 241; 1881. 224).

Als Mitte der 60er Jahre im anhaltinischen Bergwerke der Kainit aufgefunden wurde, hegte man anfangs die Hoffnung, den in diesem Mineral vorhandenen hohen Gehalt an Kaliumsulfat fabrikatorisch zu gewinnen. Das Ergebniss der in dieser Richtung angestellten Versuche war jedoch unter Berücksichtigung des damaligen hohen Preises des Kainits kein zufriedenstellendes und erst die weiteren Aufschlüsse des Kainits in Neu-Stassfurt, Stassfurt und Achenbach, welche für dieses Naturprodukt eine bedeutende Preisermässigung für fabrikatorische Zwecke herbeiführten, gaben die Veranlassung zu einer Wiederaufnahme der Kainitverarbeitungsfrage, welch' letztere ausserdem noch durch den derzeitig beschränkten Absatz an Carnallit unterstützt wurde. In dem Zeitraume von 1878 bis 1880 wurden 16 Verfahren zur Darstellung von Kalium-Magnesiumsulfat patentirt, von denen jedoch nur 3 in grösserem Maassstabe zur Ausführung gekommen sind [1]. Die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall arbeiten nach dem Verfahren von Borsche und Brünjes, die Stassfurter Chemische Fabrik Aktien-Gesellschaft nach dem von Dupré und Hake, und das Salzbergwerk Neu-Stassfurt nach dem Patente von H. Precht.

Borsche und Brünjes behandeln den Kainit mit einer kalt gesättigten Kainitlösung bei 80°; beim Erkalten krystallisirt Kaliummagnesiumsulfat. Dupré und Hake verwenden in entsprechender Weise eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Magnesium, und nach Precht wird der Kainit mit Wasser oder Salzlösung unter Druck auf 120 bis 150° erhitzt. Dadurch werden 3 Tonnen grob zerkleinerter Kainit in etwa 30 Minuten zersetzt, wobei das Kaliummagnesiumsulfat in ein äusserst feines Krystallmehl, $K_2SO_4 . 2MgSO_4 . H_2O$, übergeführt wird. Zum Aufschliessen dient eine für Chlornatrium gesättigte Salzlösung, welche auch andere im Kainit vorkommende Salze enthalten kann. Die Menge derselben wird so gewählt, dass das Chlornatrium und das neue Doppelsalz ungelöst bleiben, Chlorkalium und Chlormagnesium dagegen in Lösung gehen. Die Zersetzung verläuft je nach Natur dieser Salzlösung, nach folgenden zwei Gleichungen:

$$3(K_2SO_4,MgSO_4,MgCl_2,6H_2O) = 2(K_2SO_4,2MgSO_4,H_2O) + 2KCl + 2MgCl_2 + xH_2O$$

oder $2(K_2SO_4,MgSO_4,MgCl_2,6H_2O) = K_2SO_4,2MgSO_4,H_2O + 2MgCl_2 + H_2SO_4$.

Nach der ersten Gleichung verläuft die Umsetzung, wenn die Salzlösung neben Chlornatrium Kaliummagnesiumsulfat und Chlormagnesium enthält, nach der zweiten vorzugsweise, wenn sie aus einer gesättigten Chlorkaliumlösung besteht. Die Erfahrung bei fabrikmässigem Betriebe lehrt, dass das neue Doppelsalz aus der Zersetzungslauge so vollkommen gefällt wird, dass diese beim Erkalten nur Chlorkalium auskrystallisiren lässt und nicht mehr als 2,4 Proc. Magnesiumsulfat enthält. Mit kaltem Wasser zerfällt es in Schönit und Bittersalz. Aus einer heissen, wässerigen Lösung krystallisirt beim Erkalten Schönit, indem der Ueberschuss an Magnesiumsulfat gelöst bleibt. Nimmt man zum Lösen eine Chlorkaliumlösung, so findet eine Umsetzung in Schönit und Chlormagnesium statt.

Das gewonnene Kalium-Magnesiumsulfat mit 50 Proc. Kaliumsulfat und 3 Proc. Chlor, hat sowohl in der Landwirthschaft als auch in der Industrie (Potaschefabrikation und dergleichen) ein gutes Absatzgebiet zu verhältnissmässig hohen Preisen gefunden, und daher dürfte die vielfach angestrebte weitere Verarbeitung dieses Doppelsalzes auf reines Kaliumsulfat vorläufig nicht zur Ausführung gelangen.

Die Verwerthung der in grossen Mengen auftretenden Chlormagnesiumlaugen bildet noch immer eine ungelöste Aufgabe. Einen kleinen Theil dampft man ein und bringt das geschmol-

1) J. 1875. 487; 1878. 427; 1879. 374; 1880. 362; 1881. 210 u. 214; 1882. 313; 1883. 312; 1884. 327.

zene Chlormagnesium in den Handel, aus einem grösseren Theile dagegen werden vor dem Abfluss der Laugen in die Bode die in demselben vorhandenen 0,2 Proc. Brom gewonnen. Zur Zeit wird etwa ein Drittel der abfliessenden Endlauge zur Darstellung von Brom benutzt, und aus derselben jährlich etwa 300 Tonnen gewonnen (S. Brom).

Darstellung von Kaliumcarbonat. Behufs der technisch vortheilhaftesten Ueberführung von Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium in Potasche sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden. Das einzige praktisch ausgeführte Verfahren der Darstellung von sog. Mineralpotasche ist eine Nachbildung des Leblanc'schen Sodabildungsprocesses.

Das Leblanc'sche Verfahren, wurde von H. Grüneberg (1861) zuerst zur Potaschedarstellung angewendet. Von Forster und Grüneberg in Kalk bei Cöln, in der Chemischen Fabrik Buckau in Magdeburg und in Stassfurt werden grosse Mengen Mineralpotasche von tadelloser Beschaffenheit nach Leblanc's Process dargestellt. Das Schmelzen des Kaliumsulfates mit Kalk und Kohle wird genau so wie bei dem Sodaprocess ausgeführt, doch hat man besonders eine hohe Temperatur zu vermeiden. Das Auslaugen, das Schmelzen, das Carbonisiren und Eindampfen der Laugen, das Abscheiden von etwa unzerlegtem Kaliumsulfat bei dem Abdampfen und das Calciniren des Endproduktes geschieht wie bei Soda. Bei sehr stickstoffreicher Reductionskohle, z. B. bei der englischen Sunderlandkohle, wird beim Potascheschmelzprocess Ferrocyankalium erzeugt. Dasselbe scheidet sich beim Eindampfen der carbonisirten Lauge auf 50° B. mit dem in den Laugen noch enthaltenen unzersetzten Kaliumsulfat ab und kann aus diesem durch Auslaugen mit heissem Wasser ausgezogen werden; ein zweimaliges Umkrystallisiren verwandelt das Produkt in schöne Handelswaare, von welcher etwa 1 Proc. der erzeugten Potasche gewonnen wird.

Mineralpotasche aus Buckau enthielt (1879)

K_2CO_3	97,30 Proc.
Na_2CO_3	0,29
K_2SO_4	0,49
KCl	1,23
Feuchtigkeit . .	0,69

Eine andere Darstellung von Mineralpotasche kommt darauf zurück, dass man schönithaltiges Kaliumsulfat mit Kreide und Steinkohlenklein glüht und die Masse mit Wasser auslaugt, wobei Potasche in Lösung geht und Schwefelcalcium zurückbleibt, aus welchem man nach Schaffner's oder L. Mond's Verfahren Schwefel regenerirt. Die Gegenwart einer gewissen Menge Schönit oder Magnesiumsulfat in dem zur Fabrikation von Potasche bestimmten Kaliumsulfat ist eher vortheilhaft als schädlich, indem durch die Magnesia die Rohpotasche porös wird und leichter und vollständiger ausgelaugt werden kann, als die mit reinem Kaliumsulfat dargestellte Rohpotasche.

Versuche, kohlensaures Kalium nach dem sogen. Ammoniakprocess (S. Soda) darzustellen, haben bis jetzt wenig Erfolg.

R. Engel versetzt eine Lösung von Chlorkalium mit kohlensaurem Magnesium und sättigt dieselbe mit Kohlensäure. Nach der Gleichung $3MgCO_3 + 2KCl + CO_2 = 2MgKH(CO_3)_2 + MgCl_2$ scheidet sich die Doppelverbindung von Magnesium-Kaliumbicarbonat aus. Von der Chlormagnesiumlauge getrennt, wird dieser Niederschlag für sich oder mit Wasser erhitzt, wobei er in Magnesiumcarbonat und Kaliumcarbonat zerfällt: $2MgKH(CO_3)_2 = 2MgCO_3 + K_2CO_3 + H_2O + CO_2$. Das kohlensaure Kalium wird mit Wasser ausgelaugt, kohlensaures Magnesium und Kohlensäure gehen in den Process zurück (J. 1881. 228).

Kali aus Feldspath.

II. Die Gewinnung von Kalisalzen aus Feldspath ist zur Zeit ohne Bedeutung (J. 1882. 319).

Kalisalze aus dem Meerwasser.

III. Zur Gewinnung der Kalisalze aus dem Meerwasser, namentlich aus dem Wasser des mittelländischen Meeres, werden die letzten Mutterlaugen durch Eindampfen concentrirt und mit Chlormagnesium versetzt, so dass Carnallit auskrystallisirt (S. 201).

Kali aus vegetabilischer Asche.

IV. Kalisalze aus Pflanzenaschen. Der beim Verbrennen von Pflanzentheilen verbleibende Rückstand, die Asche, enthält die anorganischen Bestandtheile, welche die Pflanze während ihres Wachsthums dem Boden entnommen. Sie besteht aus Carbonaten, Sulfaten, Phosphaten, Silicaten, Chlor- und Fluorverbindungen des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums u. s. w. Die in der Asche sich findenden Verbindungen sind nicht durchgehends dieselben, welche in den Pflanzen vorkommen; die zum Einäschern erforderliche hohe Temperatur zerstört vorhandene Verbindungen und bildet neue. Während die am Meeresstrande und im Meere selbst wachsenden Pflanzen Natron enthalten, sind die Binnenpflanzen besonders kalireich. Die saftreichsten Pflanzen und Pflanzentheile geben im Allgemeinen die meiste Asche, Kräuter grössere Mengen als Sträucher, letztere grössere Mengen als Bäume, Blätter und Rinde der Bäume mehr als der Stamm. Selbstverständlich muss die Menge der in dem Pflanzensafte enthaltenen auflöslichen unorganischen Bestandtheile, also hauptsächlich die Menge der Salze der Alkalien, in den saftreichsten Pflanzentheilen am grössten sein.

Nach Höss geben 1000 Theile

	Asche	Potasche		Asche	Potasche
Fichtenholz	3,40 Th.	0,45 Th.	Weidenholz	28,0 Th.	2,85 Th.
Buchenholz	5,8 „	1,27 „	Weinreben	34,0 „	5,50 „
Eschenholz	12,2 „	0,74 „	Farnkraut	36,4 „	4,25 „
Eichenholz	13,5 „	1,50 „	Wermuth	97,4 „	73,00 „
Ulmenholz	25,5 „	3,90 „	Erdrauch	219,0 „	79,90 „

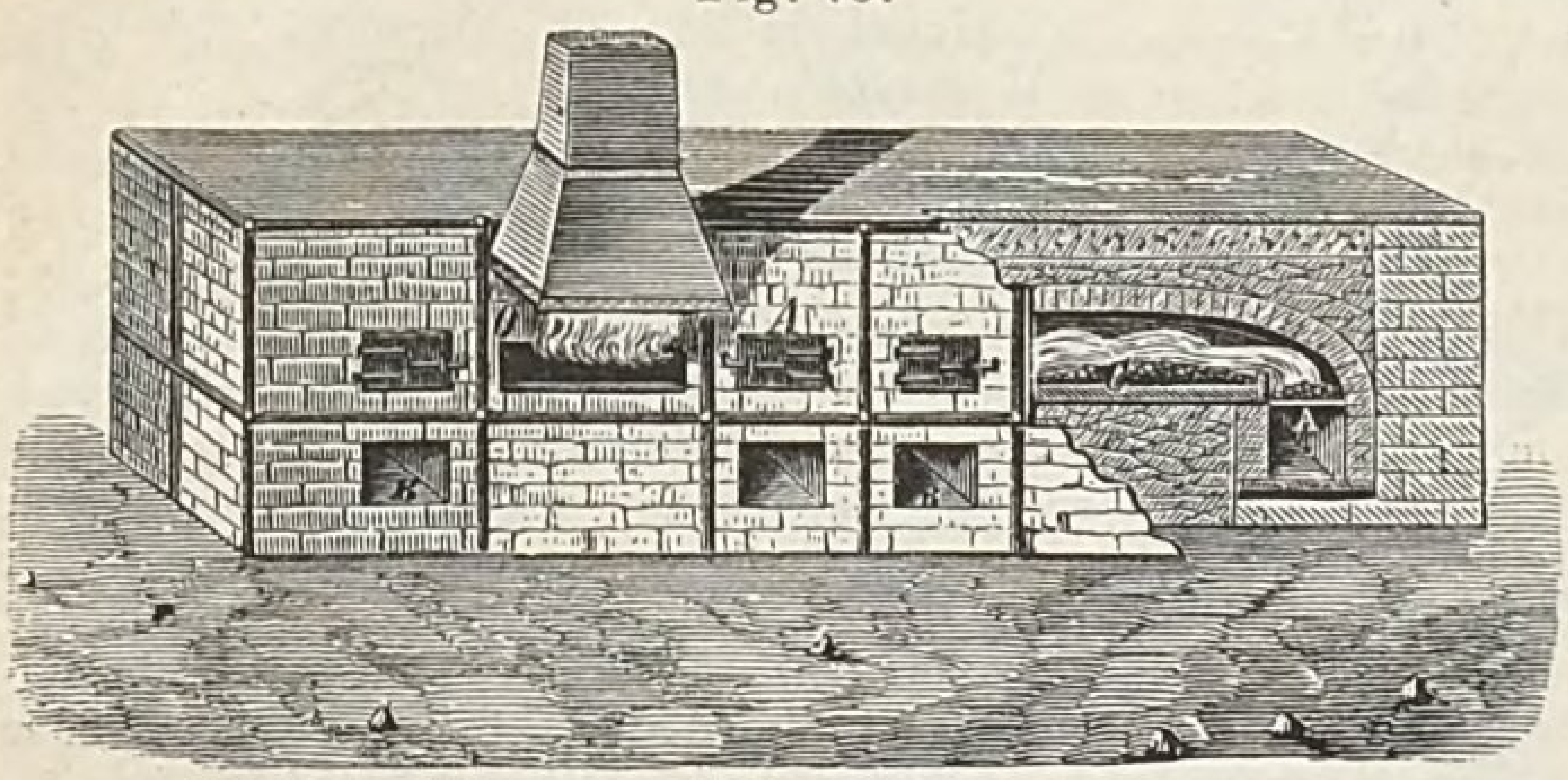
In Bezug auf die Verbrennungsmethode der zur Potaschenbereitung verwendeten Pflanzen ist derjenigen der Vorzug zu geben, bei welcher dafür gesorgt ist, dass die Verbrennung nur langsam erfolgt, da bei zu lebhaftem Luftzug und zu starkem Feuer ein Theil der Asche mechanisch mit fortgerissen, ein anderer Theil verflüchtigt oder durch Kieselsäure verschlackt wird. Die im Walde durch Niederbrennen von Bäumen und Sträuchern erhaltene Asche heisst Waldasche, die als Nebenprodukt in den Feuerungsanlagen gewonnene Ofen- und Herdasche führt dagegen den Namen Brennasche. In früheren Zeiten wurde die Waldasche von besonderen Arbeitern, den Aescherern oder Aschenschwendern, meist im Walde selbst mit Wasser oder mit Aschenlauge zu einem Teig geknetet, getrocknet, calcinirt und in diesem Zustande an die Potaschensieder abgegeben, welche sie dann weiter reinigten. Von dieser Art ist der Okras oder Ochras, ein Mittelding zwischen roher Asche und Potasche, das früher in Ostpreussen in der Umgegend von Danzig und in Schweden bereitet wurde.

Das Auslaugen der Asche geschieht in Holzbottichen von der Gestalt eines umgekehrten abgeschnittenen Kegels, in welchen sich über dem eigentlichen Boden ein zweiter durchlöcherter befindet, der auf einem hölzernen Kreuze ruht und mit Stroh bedeckt ist. Diese Auslaugebottiche, Aescher genannt, ruhen neben einander auf einem Gerüste, jeder ist am unteren Theile mit einem Zapfen versehen, um die Lauge ableiten zu können. Unter jedem Aescher befindet sich ein zum Theil in die Erde gegrabenes Gefäss (ein Sumpf), das zum Aufnehmen der Rohlauge aus dem Aescher dient. Die Asche wird in einem besonderen Kasten, dem Netzkasten, mit kaltem Wasser benetzt, mit Schaufeln durch einander gearbeitet und 24 Stunden ruhig liegen gelassen. Dieses Benetzen und Liegenlassen im benetzten Zustande hat zum Zweck, nicht nur das spätere Auslaugen zu erleichtern, sondern auch die Menge der Potasche dadurch zu erhöhen, dass während des Liegenlassens das in der rohen Asche vorhandene Kaliumsilicat durch die Kohlensäure der Luft theilweise in Kaliumcarbonat und Kieselsäure zersetzt wird. Damit beschickt man die Aescher, stampft die Asche fest und giesst kaltes Wasser auf, bis die Lauge am Zapfenloche auszufliessen anfängt. Die zuerst in den Sumpf abfliessende Lauge enthält gewöhnlich gegen 30 Proc. lösliche Salze. Wenn der Gehalt nur noch 10 Proc. beträgt, setzt man das Auslaugen mit heissem Wasser fort, so lange als noch etwas gelöst wir. Die schwachen Laugen lässt man durch neue Aescher gehen, um alle Lauge auf einen Salzgehalt von 20 bis 25 Proc. zu bringen. Obgleich durch das spätere Auslaugen mit heissem Wasser auch das Kaliumsulfat der Asche aufgelöst und der Potasche einverleibt wird, so zieht man doch dieses Verfahren vor, weil man dadurch das Gewicht des Produktes vermehrt und ja auch zu gewissen Zwecken der Kaligehalt des Kaliumsulfates mitwirkt. — Der nach dem Auslaugen in dem Aescher bleibende Rückstand (Seifensiederasche) ist in Folge des Gehalts an Calciumphosphat als Düngemittel von Werth. Man verwendet ihn ferner zur Fabrikation von grünem Flaschenglas, sowie in den Salpetersiedereien zum Bau der Salpeterhaufen.

Das Abdampfen oder Versieden der Lauge geschieht in flachen eisernen Pfannen oder Kesseln unter fortwährendem Zusatz von frischer Lauge, bis eine herausgenommene Probe der Lauge (die gare Lauge) krystallinisch erstarrt. Man lässt erkalten und schlägt die Salzmasse mit Meissel u. dgl. aus. Die so erhaltene dunkelbraun gefärbte rohe Potasche oder Fluss oder ausgeschlagene Potasche enthält gegen 6 Proc. Wasser. Die Pfanne wird mehr geschont, wenn man die Lauge in dem Kessel unter fortwährendem Zufluss von neuer Lauge versiedet, bis Salz sich abzuscheiden beginnt; hierauf hemmt man den Zufluss frischer Lauge und bringt den Inhalt des Kessels unter fortwährendem Umrühren mit eisernen Rührhaken zur Trockne. Die Potasche bleibt als braunes Pulver zurück, welches gegen 12 Proc. Wasser enthält, und ausgerührte Potasche genannt wird. In einigen Potaschefabriken trennt man das in der Lauge enthaltene Kaliumsulfat zum grössten Theile von der Potasche, indem man die bis zu einem gewissen Grade eingedampfte Lauge in hölzernen Bottichen unter öfterem Umrühren erkalten lässt. Es scheidet sich dadurch der grösste Theil des Kaliumsulfates krystallinisch aus. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgezapft und zur Trockne verdampft. Häufig wird jedoch die Potasche erst bei ihrer Verwendung von dem Kaliumsulfat befreit, so z. B. in den Blutlaugensalzfabriken. Das ausgeschiedene Kaliumsulfat wird zur Darstellung von Kalialaun oder zur Glasfabrikation verwendet.

Das Calciniren der rohen Potasche bezweckt die vollständige Entwässerung und die Zerstörung der färbenden organischen Stoffe. Früher nahm man das Calciniren in eisernen Töpfen (Potten, daher der Name Pott-Asche oder Potasche) vor, gegenwärtig geschieht es allgemein in besonderen Calciniröfen (Fig. 73), die sich von anderen Flammenöfen durch die doppelte Feuerung unterscheiden. Gewöhnlich sind zwei solcher Oefen neben einander aufgeführt. Die Flammen der beiden Feuerungen (von denen die eine *A* in Fig. 73 im Durchschnitt abgebildet ist) schlagen in der Mitte zusammen und gehen durch die Arbeitsöffnung *o* in den vor dem Ofen angebrachten Schornstein. Zwischen den beiden Feuerbrücken liegt der 1 bis 1,3 Meter breite Calcinirherd *C*. Die Hitze ist genau zu regeln, um die Einwirkung des kohlensauren Kalis auf die Silicate der Herdsohle und das Schmelzen der Potasche zu verhüten. Die fertige Potasche wird mit einer eisernen Krücke aus dem Ofen ausgezogen und auf einen vor demselben befindlichen, mit Backsteinen gepflasterten Platze, dem Kühlherde, erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wird die Potasche sogleich in Fässer geschlagen, welche, da die Potasche leicht Feuchtigkeit anzieht, möglichst dicht sein müssen.

Fig. 73.



In den Vereinigten Staaten und in Canada stellt man die auf dem europäischen Markte mit den Namen amerikanischer Potasche bezeichnete Potaschesorten dar, von denen dreierlei Produkte zu unterscheiden sind, nämlich 1) die Potasche, welche auf dieselbe Weise gewonnen wird wie in Europa; 2) die Perlasche, die man aus der Potasche durch Auslaugen mit Wasser, Absetzenlassen der Lauge, Abdampfen bis zur Trockne und Calciniren der zurückbleibenden weissen Salzmasse erhält; 3) die Steinasche ist ein Gemenge von (nicht calcinirter) Potasche mit Aetzkali und wird dargestellt, indem man die Lauge vor dem Abdampfen mit Aetzkalk theilweise ätzend macht und dann hartsiedet. Sie findet sich im Handel in Bruchstücken von 6 bis 10 Centimeter Dicke, ist, ähnlich dem Aetznatron, steinhart und durch beigemengtes Eisenoxyd roth gefärbt. Sie enthält bis zu 50 Proc. Kalihydrat.

Die Zusammensetzung der (aus Holzasche gewonnenen) Potasche des Handels ist ziemlich veränderlich, wie folgende Beispiele von Potaschenanalysen zeigen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kaliumcarbonat . . .	78,0	74,1	71,4	68,0	69,9	38,6	49,0	50,84
Natriumcarbonat . . .	—	3,0	2,3	5,8	3,1	4,2	—	12,14
Kaliumsulfat	17,0	13,5	14,4	15,3	14,1	38,8	40,5	17,44
Chlorkalium	3,0	0,9	3,6	8,1	2,1	9,1	10,0	5,80
Wasser	—	7,2	4,5	—	8,8	5,3	—	10,18
Unlöslicher Rückstand .	9,2	0,1	2,7	2,3	2,3	3,8	—	3,60

1. von Kasan, nach Hermann[1]); 2. von Toscana; 3. und 4. von Nordamerika (4. war von röthlicher Farbe); 2., 3. und 4. analysirt von Pesier; 5. von Russland; 6. aus den Vogesen (5. und 6. analysirt von Pesier); 7. aus Helmstedt in Braunschweig, von Limpricht; 8. aus Russland, von Bastelaer.

Die calcinirte Potasche ist theils weiss, theils perlgrau, gelblich, röthlich oder bläulich. Die röthliche Färbung rührt her von Eisenoxyd, die bläuliche von kleinen Mengen Kaliummanganates: sie erscheint als eine harte, aber leichte, poröse und nicht krystallinische Salzmasse, die sich niemals vollständig in Wasser löst.

In früherer Zeit stellte man grosse Mengen von Potasche aus Weinrückständen dar. In solchen Ländern, in denen der Wein behufs der Spiritusgewinnung destillirt wird, bleibt in der Brennblase Weinstein mit andern Stoffen gemengt als Hefenschlempe oder Vinasse zurück. Man trocknete, verkohlte und calcinirte den Rückstand, um dadurch eine sehr gesuchte Potasche zu erhalten. 1 Hektoliter Hefenschlempe gab im Durchschnitt 1 Kilogrm. kohlensaures Kali.

Kali aus der Melasse.

V. Potasche aus der Schlempekohle von der Rübenmelasse wurde zuerst von Dubrunfault im Kleinen und von R. de Massy in Rocourt fabrikmässig in Frankreich erhalten. In Deutschland wurde ihre Fabrikation 1840 durch H. Varnhagen in Mucrena in der Provinz Sachsen eingeführt.

Unter den Pflanzen, welche bei der Verbrennung eine kalireiche Asche hinterlassen, steht die Zuckerrübe mit oben an. Bereits im ersten Decennium des laufenden Jahrhunderts, als die Rübenzuckerindustrie Wurzel zu fassen begann, schlug Dombasle (aus Nancy) vor, die Rübenpflanze während der Cultur zu entblättern und die Blätter durch Verbrennen auf Potasche zu verarbeiten. Die Entblätterung vertrug sich aber nicht mit der Erzeugung zuckerreicher Rüben und die Kalisalzgewinnung aus Rübenblättern fiel der Vergessenheit anheim. Nachdem erkannt war, dass die Alkalisalze der Rübe in den Saft übergehen und sich nach der Abscheidung des grössten Theiles des Zuckers in der Mutterlauge, in der sogenannten Melasse concentriren, suchte man den Zucker der Melasse durch Gährung in Alkohol zu verwandeln und nach dem Abdestilliren desselben den salzreichen Rückstand, die Schlempe, zu trocknen und den Rückstand zu glühen. Im J. 1865 lieferte Frankreich 4800, der Zollverein 4300, Oesterreich 1900 und Belgien 1000 Tonnen Melassepotasche. In den letzten Jahren hat die Melassebrennerei und damit auch die Potaschefabrikation bedeutend nachgelassen, da die Melasse vortheilhafter entzuckert wird (s. Zucker).

Die mit Wasser verdünnte Melasse wird angesäuert, der Gährung überlassen und abdestillirt (s. Spiritus).

Die Anwendung einer Mineralsäure beeinträchtigt den Werth der Alkalisalze in der Asche der Melasserückstände, da die zugesetzte Salzsäure fast vollständig als Chlorkalium sich wiederfindet, während, wenn man mit Schwefelsäure die Alkalinität der Melasse aufhebt, ein Theil dieser Säure vor dem Einäschern als Gyps abgeschieden, ein anderer Theil davon als unlösliches Schwefelcalcium in den Auslaugerückständen bleibt. Es ist sogar wahrscheinlich, dass man beim Einäschern der Rückstände durch einen mässigen Kalkzusatz die Nachtheile des Schwefelsäurezusatzes wird ausgleichen können. Wenn es der Preis gestattete, so würde unter allen Umständen einer organischen Säure, möglicherweise der Oxalsäure oder auch roher Milchsäure der Vorzug vor einer Mineralsäure zu geben sein.

Die Säure der Schlempe wird durch Calciumcarbonat neutralisirt und dann in offenen Kesseln oder flachen Pfannen abgedampft. Die zur Verdampfung der Schlempe dienende Einrichtung besteht aus dem Heizofen und einer etwa 20 Meter langen Pfanne. Diese letztere ist in zwei Abtheilungen getheilt, die eigentliche Abdampfpfanne und der 6 Meter lange Calcinirofen. Die Flamme und die Feuergase gehen zunächst über die Feuerbrücke und streichen dann der ganzen Länge nach über die Calcinirpfanne, dann über die Abdampfpfanne, welche dicht an den Schornstein anschliesst, so dass die Dämpfe sofort in denselben abgeführt werden. Die aus den Blasen nach beendigter Destillation abgezapfte Schlempe wird zunächst in einer Cisterne gesammelt. Eine Pumpe führt dieselbe alsdann in einen über der Abdampfpfanne nicht weit vom hinteren Ende derselben aufgestellten Behälter, von wo dieselben nach der Abdampfpfanne ab-

1) Russland hatte 1867 188 Potaschenhütten (Orenburg 39, Isamara 39, Kasan 34, Pensa 20, Volhynien 18 u. s. w.), welche 1184 Arbeiter beschäftigen und jährlich für $2^1/_2$ Millionen Rubel Potasche liefern, wovon die Hälfte ins Ausland geht. In Ungarn existirten i. J. 1873 (nach Mittheilungen des Prof. Dr. v. Nendtwich in Budapest) 28 Potaschefabriken mit einer Produktion von 160 bis 180 Tonnen Potasche.

fliesst. Im Anfange der Schicht werden beide Pfannen mit der Schlempe gefüllt; später wird aus der Abdampfpfanne concentrirte Lauge in dem erforderlichen Maasse in die Calcinirpfanne abgelassen und hier schliesslich zur Trockne verdampft.

Als Zusammensetzung der Schlempekohle, einer schwarzen porösen Masse, ergibt sich annähernd folgende:

In Wasser unlösliche Bestandtheile .	= 23	Proc.
Kaliumsulfat	= 10,07	„
Chlorkalium	= 11,61	„
Kaliumcarbonat	= 31,40	„
Natriumcarbonat	= 23,26	„
Kieselsäure und Kaliumthiosulfat . .	Spur	

Vincent's Verbesserungen in der Verarbeitung der Melassenschlempe.

Nach diesem Verfahren der Herstellung der Schlempekohle durch Eindampfen der Melassenschlempe und Verkohlen des Rückstandes gehen alle organischen Stoffe der Melasse, insbesondere die werthvollen stickstoffhaltigen Bestandtheile verloren. C. Vincent hat es nun mit grossem Erfolge unternommen, diese Stoffe soweit als technisch ausführbar zu verwerthen, indem er die Abdampfungsprodukte der Melassenschlempe in eisernen Retorten der trockenen Destillation unterwirft in ähnlicher Weise, wie es mit dem Holz bei der Bereitung von Essigsäure, Methylalkohol, Aceton, Kreosot u. s. w. geschieht.

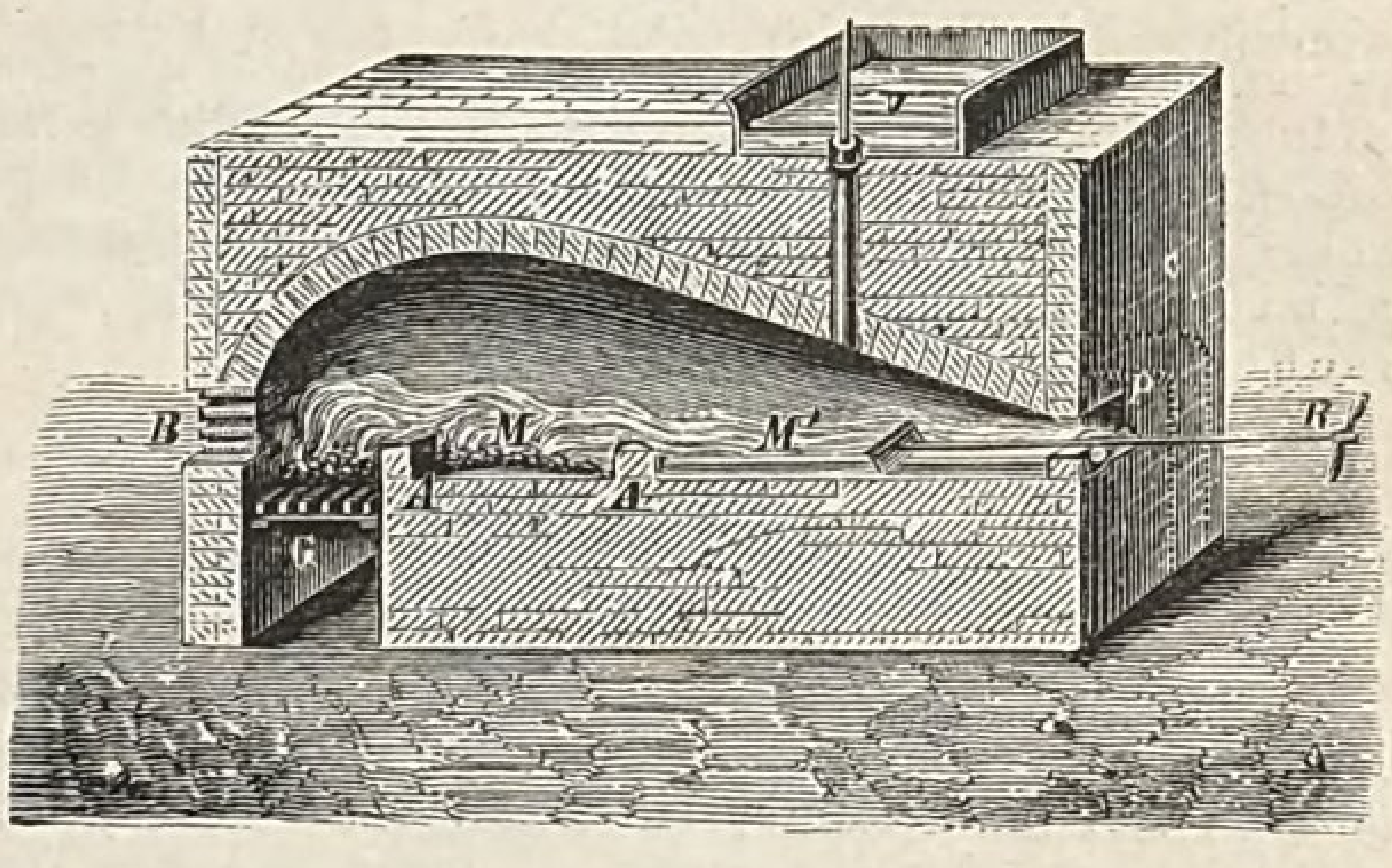
Die lockere und sehr poröse Schlempekohle enthält alle Mineralsalze der Melasse und kann mit Leichtigkeit durch Auslaugen erschöpft werden; die aus solcher Kohle erhaltene Potasche soll sich durch grosse Reinheit auszeichnen und namentlich von Sulfat und Sulfuret frei sein. Die wässrige Flüssigkeit, welche neben kleinen Mengen Theer in Condensationsapparaten, ähnlich den in den Gasfabriken zum Auffangen des Gas- oder Ammoniakwassers benutzten, sich verdichtet, enthält Ammoniak in Form von Carbonat, Sulfhydrat und Cyanammonium, ferner Methylsulfuret, Methylalkohol, namhafte Mengen von Trimethylamin und endlich eine Anzahl von Gliedern der Reihe der einbasischen fetten Säuren (von der Ameisensäure an bis zur Amylcarbonsäure). Die Gase, im Mittel aus 46 Proc. Kohlensäure, 12 Proc. Kohlenoxyd, 34 Proc. Wasserstoffgas und 8 Proc. Grubengas bestehend, können zu Leucht- und Heizzwecken verwendet werden. In der Fabrik von Tilloy, Delaune u. Comp. in Courrières stellt man täglich aus dem Condensationswasser 1600 Kilogrm. Ammoniaksulfat, 100 Kilogrm. Methylalkohol und 1800 Kilogrm. rohe Trimethylaminsalze dar.

Wenn man trockenes Chlorwasserstoffgas durch den Dampf einer methylirten Alkylaminbase strömen lässt, in dem vorliegenden Falle Trimethylamin, so bildet sich Chlormethyl und Ammoniak: $N(CH_3)_3 + 4HCl = 3CH_3Cl + NH_4Cl$. Dem entsprechend werden die Mutterlaugen, wesentlich salzsaures Trimethylamin, eingedickt, bis der Siedepunkt der Flüssigkeit bis auf etwa 260° gestiegen ist. Bei dieser Temperatur findet lebhafte Entwicklung von Gas statt, welches aus einem Gemisch von Trimethylamin und Chlormethyl besteht; der Rückstand enthält unzersetzt gebliebenes salzsaures Trimethylamin und salzsaures Monomethylamin. Hat die Zersetzungstemperatur der Masse 305° erreicht und überschritten, so bleibt in dem Destillirapparate nur Salmiak und Monomethylaminsalz zurück, während die entweichenden gasförmigen Produkte ausser Chlormethyl grosse Mengen von Ammoniak enthalten. Bei 325° endlich ist die ganze Masse zersetzt und durch einfache Destillation in ein Gemenge von Ammoniak, Trimethylamin und Chlormethyl übergeführt worden. Das Gasgemisch wird in gewöhnliche Salzsäure geleitet, von welcher Ammoniak und Trimethylamin zurückgehalten wurden, während das Chlormethyl unabsorbirt durchgeht, mit alkalisch gemachtem Wasser gewaschen und in einem Gasometer unter Wasser aufgefangen wird. Die salzsaure Lösung der beiden Basen wird abgedampft, bis die Lauge bei 140° siedet und darauf in einem kühlen Raum sich selbst überlassen. Es krystallisirt Salmiak

heraus; die trimethylaminhaltigen Mutterlaugen gehen in die Fabrikation zurück, um wie das ursprüngliche Trimethylaminsalz der trockenen Destillation unterworfen zu werden. Das erhaltene Chlormethyl wird getrocknet und dann mit Hilfe einer Saug- und Druckpumpe zu einer Flüssigkeit verdichtet, die in starkwandigen Metallgefässen aufbewahrt und verwendet wird. Die Gefässe, in denen man es gegenwärtig versendet, sind aus Kupfer- oder Stahlblech und enthalten 2,5 bis 200 Kilogrm. Chlormethyl. Seine Hauptanwendung ist vor der Hand zur Eisbereitung und zur Herstellung methylirter Theerfarben, wobei das Chlormethyl bereits an die Stelle des früher angewendeten Jod- und Brommethyls und des Methylnitrates getreten ist, weil es nicht nur wohlfeiler ist als die beiden erstgenannten Alkylhaloïde, sondern auch minder gefahrvoll als das Methylnitrat, welches in der Theerfarbenbereitung wiederholt zu Explosionen Veranlassung gegeben hat.

Weitere Verarbeitung der Schlempekohle. In vielen deutschen Melassebrennereien wurde die Schlempekohle an die Salpeterfabriken abgegeben, in andern Brennereien, namentlich in denen Belgiens und Frankreichs, wird die Schlempekohle durch Calcination, Auslaugen und Krystallisirenlassen der einzelnen Salze weiter verarbeitet. Zu dem Ende dampft man die dünne Schlempe in Pfannen bis auf 1,33 bis 1,35 spec. Gew. ab und bringt die concentrirte Schlempe in den Behälter *V* (Fig. 74), aus welchem sie in den Ofen abgelassen werden kann. Auf den Rost *G* kommt das Brennmaterial, in die zweite Abtheilung *M* (den Calcinirraum) die trockne Masse, welche durch Abdampfen der Schlempe in der dritten Abtheilung des Ofens *M'* sich bildet. Vor jeder dieser Abtheilungen befindet sich eine Arbeitsthür, ebenso eine Thür an der andern Seite des Ofens bei *P*. Die zum Calciniren erforderliche Luft strömt theils durch den Rost *G*, theils durch Oeffnungen *B* in der Brustmauer der Feuerung ein. Durch die Einwirkung der Hitze wird die Melasse bald dick und teigig; durch fleissiges Rühren mit Krücken *R* sucht man das Zusammenballen der Masse zu vermeiden. Nachdem sie zur Trockne gebracht, schaufelt man die braungefärbte Salzmasse über die Brücke *A'* nach dem Calcinirraum *M* und lässt in die Pfanne *M'* neue Schlempe fliessen. Der Calcinirprocess oder das Weissbrennen wird wesentlich befördert theils durch den Luftstrom, welcher durch die Oeffnungen bei *B* einströmt, theils durch das in der Salzmasse enthaltene salpetersaure Kali. Die Temperatur darf dabei nicht zu hoch steigen, weil sonst die Salze zu einer dichten, schwer auszulaugenden Masse schmelzen und das Kaliumsulfat zu Schwefelkalium reducirt würde, welche letztere aus der Potasche nicht entfernt werden könnte.

Fig. 74.



Die weissgebrannte Schlempekohle, oder das Salin (Melassenasche), so wie es aus dem Calcinirofen kommt, enthält 10 bis 25 Proc. unlösliche Stoffe (Calciumcarbonat, Kohle und Calciumphosphat) und 3 bis 4 Proc. Feuchtigkeit; der Rest besteht aus Kalium- und Natriumcarbonat, Kaliumsulfat und Chlorkalium, zuweilen auch aus namhaften Mengen von Cyankalium.

Folgende Analysen des Salins geben ein Bild der Zusammensetzung der weissgebrannten Schlempekohle:

	I.	II.	III.	IV.
Wasser und Unlösliches	26,22	19,82	17,47	13,36
Kaliumsulfat	12,95	9,88	2,55	3,22
Chlorkalium	15,87	20,59	18,45	16,62
Chlorrubidium . . .	0,13	0,15	0,18	0,21
Natriumcarbonat . .	25,52	19,66	19,22	16,54
Kaliumcarbonat . . .	23,40	29,90	42,13	50,05
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die löslichen Salze der weissgebrannten Schlempekohle werden nach dem von Fr. Kuhlmann (in Lille) angegebenen Raffinirverfahren von einander geschieden. Zunächst wird die Salzmasse durch cannelirte Walzen gemahlen. Hierauf kommt das zerkleinerte Material in die Auslaugebottiche. Die aus den Bottichen ablaufende Lauge hat eine Dichte von 1,229, und wird mit abgängiger Wärme bis auf 1,26 eingeengt. Bei diesem Concentrationsgrade scheidet sich nach dem Erkalten der Lauge ein grosser Theil des Kaliumsulfates ab, welches man ausschöpft, abtrocknen lässt und durch Abwaschen möglichst von der anhängenden Mutterlauge befreit. Es enthält 80 Proc. Kaliumsulfat und ausserdem Kaliumcarbonat und organische Stoffe und wird nach dem Leblanc'schen Processe in Potasche übergeführt. Die Lauge von 30° B. wird nun in Kesseln von 90 Hektoliter Fassung mit Hülfe von Dampf von 3 Atmosphären bis auf 1,408 eingedampft. Hierbei scheidet sich ein Gemenge von Natriumcarbonat und Kaliumsulfat ab, welches oft 30 alkalimetrische Grade zeigt. Die Lauge kommt nun in Krystallgefässe, in denen man sie bis auf 30°, aber nicht weiter, abkühlen lässt. Während des Erkaltens krystallisirt Chlorkalium heraus (90 Proc. Chlorkalium und einige Procente Natriumcarbonat). Wenn aus Mangel an Aufsicht die Temperatur der Krystallisationsgefässe unter 30° fallen sollte, so überziehen sich die Chlorkaliumkrystalle mit Krystallen von Natriumcarbonat, was begreiflicherweise zu vermeiden ist. Die Flüssigkeit wird in grossen Pfannen im Winter bis zu 1,494 Dichte, im Sommer zu 1,51 Dichte abgedampft. Während dieser Arbeit fällt Natriumcarbonat in reichlicher Menge nieder; die ersten Antheile davon zeigen 82 alkalimetrische Grade, später nimmt aber die Reinheit ab bis auf 50 Grade.

Nachdem das Natriumcarbonat sich abgeschieden, bringt man die Lauge in kleine Krystallisirgefässe von 2,5 Hektoliter Inhalt, in welchen man die Lauge sich selbst überlässt. Jedes Gefäss gibt nahezu 130 Kilogr. Krystalle von wechselnder Zusammensetzung, denen aber ein Doppelsalz von der Formel ($K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 12H_2O$) zu Grunde liegt. Die dunkelgefärbte Mutterlauge davon wird in einem Flammenofen abgedampft und calcinirt und bildet eine halbraffinirte Potasche, welche durch Eisenoxyd röthlich gefärbt ist und den Namen Rothsalz führt. Dieses Produkt wird mit Wasser ausgelaugt und die Lauge bis auf 1,51 bis 1,525 Dichte gebracht, wobei sich viel Kaliumsulfat und Natriumcarbonat absetzen. Die Mutterlauge wird zur Trockne gebracht und im Flammenofen weissgebrannt. Das so erhaltene Produkt ist raffinirte Potasche und besteht durchschnittlich aus

Kaliumcarbonat	91,5 Proc.
Natriumcarbonat	5,5 „
Chlorkalium und Kaliumsulfat .	3,0 „

Das früher ausgeschiedene Natriumcarbonat von 80 bis 85 alkalimetrischen Graden wird durch Waschen mit einer kalten und gesättigten Lösung von Natriumcarbonat von den Kalisalzen befreit und dadurch ein Produkt erhalten, welches 90 alkalimetrische Grade zeigt. Die zum Abdampfen der concentrirten Laugen und zum Weissbrennen des trocknen Produkts dienenden Oefen müssen bis zum Rothglühen erhitzt sein, bevor man die Flüssigkeit auf die Backsteinsohle des Ofens bringt. Denn bei unzureichendem Vorwärmen filtrirt die Lauge in das Gemäuer ein und zerstört es in der kürzesten Zeit. Die während des Raffinirprocesses abgeschiedenen Salze — Kaliumsulfat und Chlorkalium — werden weiter gereinigt. Das Doppelsalz der beiden Alkalicarbonate wird mit kleinen Mengen siedenden Wassers behandelt, wodurch das Kaliumcarbonat in Lösung geht, die beim Abdampfen eine sehr reiche Potasche liefert.

Folgende Analysen raffinirter Rübenpotaschesorten mögen ein Bild von deren Zusammensetzung geben:

	I	II	III
Kaliumcarbonat . . .	88,73	94,39	89,3
Natriumcarbonat . . .	6,44	Spuren	5,6
Kaliumsulfat	2,27	0,28	2,2
Chlorkalium	1,00	2,40	1,5
Jodkalium	0,02	0,11	—
Wasser	1,39	1,76	—
Unlösliches	0,12	—	—

I und II Potasche aus Waghäusel in Baden, III französische doppelt raffinirte Potasche. Die rohen Rübenpotaschen (nicht zu verwechseln mit der sogenannten Rohpotasche, mit welchem Namen man gewöhnlich das Produkt des Weissbrennens der Schlempekohle, das Salin, bezeichnet) zeigen folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	V
Kaliumcarbonat . . .	53,9	79,0	76,0	43,0	32,9
Natriumcarbonat . .	23,1	14,3	16,3	17,0	18,5
Kaliumsulfat	2,9	3,9	1,19	4,7	14,0
Chlorkalium	19,6	2,8	4,16	18,0	16,0

I französische Potasche, II aus Valenciennes, III aus Paris, IV aus Belgien, V aus Magdeburg.

Kalisalze aus den Seealgen.

VI. Kalisalze aus den Seealgen oder Tangen. Aus den Seetangen werden als Nebenprodukt der Jod- und Bromgewinnung grosse Mengen von Kalisalzen dargestellt. Man wendet dazu drei verschiedene Methoden an; nämlich

1) die ältere oder das Calcinationsverfahren, welches die Tange verbrennt und die zurückbleibende Asche (Kelp oder Varech) einem methodischen Auslauge- und Krystallisirprocess unterwirft;

2) das Verkohlungsverfahren nach Stanford, nach welchem die Tange durch trockne Destillation in Tangkohle übergeführt werden, welche gleichfalls dem Auslaugen unterworfen wird. Die hierbei auftretenden condensirbaren Produkte der trocknen Destillation (photogenähnliche Flüssigkeiten und Essigsäure) vermindern die Herstellungskosten der Kalisalze;

3) nach einem dritten (von Kemp und Wallace) vorgeschlagenen Verfahren werden die Seetange mit Wasser ausgekocht, die Abkochung wird eingedampft und der Rückstand vorsichtig eingeäschert.

Das bisher hauptsächlich angewendete Verfahren ist das ältere. Es wird ausgeübt in Frankreich an den Küsten der Bretagne und der Basse-Normandie, insbesondere in den Umgebungen von Brest und Cherbourg; ferner in Schottland und Irland. Die Fabrikation der Kalisalze beginnt mit der Einäscherung der Tange, wodurch eine halbverglaste Masse entsteht, welche man in Frankreich Varech oder Vraic, in England und Schottland Kelp nennt. Man unterscheidet den getrifteten Tang oder die Treibalgen und den geschnittenen Tang oder die Schnittalgen; der von beiden Sorten gelieferte Kelp zeigt in Hinsicht auf Zusammensetzung und auf Handelswerth grosse Verschiedenheiten. Der geschnittene Tang *(Fucus serratus* und *F. nodosus)*, in der Volkssprache der Normandie Meereiche genannt, wächst auf den Felsen und Klippen und am Meeresufer und muss gesammelt werden; der getriftete Tang *(Laminaria Cloustoni* und *L. digitata)*, im Munde des Volkes Seequecke und Seeruthe genannt, dagegen wird von den Wogen an die Küste geworfen; er enthält 25 Proc. mehr Kali und 300 Proc. mehr Jod, als der geschnittene Tang. Letzterer ist also nicht nur kaliärmer, als der getriftete Tang, sondern enthält auch mehr Natron und hat deshalb einen geringeren Werth. Der getriftete Tang ist ferner reicher an Chlorkalien, als an schwefelsauren Salzen; bei den geschnittenen Tangen gilt das Gegentheil. Da der Preis des kohlensauren Kalis den der Soda übersteigt und das Chlorkalium weit mehr werth ist, als das Chlornatrium, so ist es begreiflich, dass die getrifteten Tange (abgesehen von der grösseren Jodmenge, die sie enthalten) eine weit kostbarere Kaliquelle darbieten, als die geschnittenen Tange. Es folgt daraus, dass die westlichen Küsten Grossbritanniens, die vom Ocean bespült und durch die Stürme reichlich mit getriftetem Tang versehen werden, eine weit bessere Varechsorte liefern müssen, als die östlichen Küsten, die eine mehr geschützte Lage haben und an welchen sich vorzugsweise der geschnittene Tang findet. Allerdings ist vieler Orten dieser natürliche Vortheil zum Theil durch die Sorglosigkeit der Landleute, die mit der Einäscherung des Tangs sich beschäftigen, ausgeglichen.

Der Kelp hat im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Unlösliches	57,000
Kaliumsulfat	10,203
Chlorkalium	13,476
Chlornatrium	16,018
Jod	0,600
Andere Salze	2,703
	100,000

Die Verarbeitung des Kelps geschieht in Schottland auf folgende Weise: Der mittels grosser Hämmer in kleine Stücke von der Grösse der kleinen Chausseesteine zerschlagene Kelp wird in grossen gusseisernen Gefässen mit heissem Wasser übergossen, um alle löslichen Bestandtheile auszuziehen. Es wird dabei wie beim Auslaugen der rohen Soda verfahren, indem dieselbe Flüssigkeit mit verschiedenen Quantitäten Kelp zusammengebracht wird, zuerst mit

beinahe schon ganz ausgelaugtem und erst zuletzt mit frischem Kelp, bis die Flüssigkeit 36 bis 40° Tw. oder ein specifisches Gewicht von 1,18 bis 1,20 zeigt. Der bei diesem Auslaugen bleibende Rückstand beträgt 30 bis 40 Proc. des Kelps und bildet eine dunkelgrüne erdartige Masse, der Hauptsache nach aus Kieselerde bestehend (wohl meist von dem den Seepflanzen vor dem Verbrennen nach anhängenden Sande herrührend), ferner aus Calcium- und Magnesiumcarbonaten, -sulfaten und -phosphaten und Stückchen unverbrannter Kohle. Dieser Rückstand wird von Glashütten, welche Flaschen anfertigen, gern gekauft. Der so erhaltene wässerige Auszug des Kelps wird in gusseisernen fast halbkugelförmigen Kesseln von 2,1 bis 2,2 Meter Durchmesser über freiem Feuer abgedampft; er enthält der Hauptsache nach Chlorkalium, viel weniger Chlornatrium, Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, endlich Jodkalium, Schwefelkalium und Kalium- und Natriumthiosulfat. Das Kaliumsulfat fällt schon während des ersten Eindampfens fortwährend zu Boden und wird von den Arbeitern mit grossen siebartig durchlöcherten Löffeln herausgeschöpft und noch feucht als *plate sulfate* in den Handel gebracht. Nachdem dieses Salz ziemlich vollständig entfernt ist, lässt man die Flüssigkeit in ein grosses gusseisernes Gefäss *(cooler)* abfliessen, wo beim Erkalten eine grosse Menge Chlorkalium herauskrystallisirt und sich an den Gefässwänden festsetzt. Die Mutterlauge hiervon wird wieder nach dem Kessel zurückgebracht. Bei dem weiteren Eindampfen fängt nun das Chlornatrium an herauszukrystallisiren. Dasselbe ist in heissem Wasser nur unbedeutend mehr löslich, als in kaltem, während die Löslichkeit der meisten anderen Salze mit der Temperatur ausserordentlich zunimmt. Man kann daher mit der Concentration der Lauge immer fortfahren, bis man glaubt, dass auch schon Chlorkalium mit herausfallen könnte. Dann schöpft man das zu Boden fallende Kochsalz heraus und bringt die Lauge wieder zur Krystallisation einer neuen Menge Chlorkalium in die Kühlgefässe, ohne besorgen zu müssen, dasselbe durch Chlornatrium verunreinigt zu erhalten. Auf diese Weise verfährt man viermal und erhält vier Krystallisationen von Chlorkalium. Die erste Krystallisation davon enthält etwa 86 bis 90 Proc. reines Chlorkalium, das übrige ist meist Kaliumsulfat; die zweite und dritte Krystallisation sind sehr rein und enthalten 96 bis 98 Proc. Chlorkalium; die vierte enthält schon etwas Natriumsulfat beigemischt. Die nach der vierten Krystallisation bleibende Mutterlauge wird nicht wieder eingedampft; sie enthält noch Natriumsulfat, Schwefelverbindungen der Alkalien und thioschwefelsaure Salze derselben, die kohlensauren Alkalien und Jodkalium. Diese Flüssigkeit wird in einem flachen offenen, unter freiem Himmel stehenden Gefässe langsam mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es erfolgt ein heftiges Aufbrausen, indem Kohlensäure und Schwefelwasserstoff gasförmig davon gehen; an der Oberfläche setzt sich in Folge der Zersetzung der Polysulfurete und Thiosulfate ein dicker Schaum von reinem Schwefel ab. Man schöpft ihn zum Abtropfen und Trocknen ab, um ihn dann in den Handel zu bringen. Nachdem die genannten Gase vollständig entwichen sind, mischt man die Flüssigkeit mit einer noch grösseren Menge Schwefelsäure, fügt eine gewisse Menge feingemahlenen Braunstein hinzu und verarbeitet die Mischung auf Jod (s. d.).

Da bei der Verarbeitung der Seealgen durch Einäschern und Auslaugen der Asche (Kelp, Varech) grosse Mengen werthvoller Stoffe, insbesondere namhafte Antheile von Jod, durch Verflüchtigung verloren gehen, so hat man versucht, die Einäscherung zu umgehen und die Algen durch Destillation nur zu verkohlen. Die Algen werden getrocknet, zu Kuchen zusammengepresst, ähnlich dem Presstorf, und dann in Gasretorten der trocknen Destillation unterworfen. Die Produkte der Destillation werden in gewöhnlicher Weise aufgesammelt. Die so erhaltene Algen- oder Tangkohle gibt beim Behandeln mit siedendem Wasser alle Salze (Jodüre, Chlorüre, Sulfate u. s. w.) ab. Die ausgelaugte Algenkohle zeichnet sich durch ansehnliches Entfärbevermögen aus und wird als Ersatz der Knochenkohle empfohlen. Die flüchtigen Produkte sollen auf Paraffin, als Lampenöl verwendbare flüssige Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Ammoniaksalze und Leuchtgas verarbeitet werden. Bei der Destillation geben 100 Th. frische Algen

68,5 bis 72,5	Th.	ammoniakalisches Wasser,
4,0	„	Theer,
7,0 bis 7,5	„	Algenkohle,
2,0 bis 2,5	„	Leuchtgas.

Dieses Verfahren wird seit 1863 auf der Insel Tyree und anderen Plätzen des westlichen Hochlandes in Schottland mit Erfolg ausgeübt. Dagegen erwiesen sich die Vorschläge von Kelp und Wallace, die Algen mit Wasser auszuziehen und aus dem Auszuge die Salze und insbesondere das Jod zu gewinnen, bisher als unausführbar.

Was die Menge der aus den Seealgen gewonnenen Kalisalze betrifft, so belief sich dieselbe im Jahre 1865 nach Joulain

in Frankreich auf	1500 Tonnen
in Schottland, Irland und England auf .	1200 „

Angesichts der riesigen Stassfurter Chlorkaliumfabrikation hat selbstverständlich die Kalisalzgewinnung aus Seealgen gegenwärtig nur noch geringe Bedeutung.

Kalisalze aus dem Wollschweisse.

VII. Kalisalze aus dem Schweisse der Schafwolle[1].

Rohwolle enthält etwa 20 Proc. in kaltem Wasser löslichen Wollschweiss; derselbe besteht aus den Kaliumverbindungen der Oelsäure, Stearinsäure und Essigsäure mit wenig Valeriansäure und viel sonstigen organischen Stoffen; ausserdem enthält derselbe Chlorkalium, schwefelsaures Kalium, Ammoniumverbindungen, meist auch kohlensaures Kalium und Natriumverbindungen. Der in Schwefelkohlenstoff lösliche Theil der Rohwolle besteht wesentlich aus Cholestearin und weniger Isocholestearin, theils frei, grösstentheils gebunden an Fettsäuren und wenig Benzoësäure. Wie verschieden der Gehalt an diesen Stoffen ist zeigen auch die neuen Untersuchungen (1885) von Chludinsky. Derselbe hat den Feuchtigkeitsgehalt sowie die Menge der im Wasser und im Schwefelkohlenstoff löslichen Bestandtheile der Durchschnittsproben von Vliessen verschiedener Schafarten bestimmt:

Race und Charakteristik des Musters		Feuchtigkeit	Verlust im Wasser	Verlust in Schwefelkohlenstoff	Reine Wollsubstanz
		Procent			
Merino-Schafe	Negretti-Bock aus Konska-Wola . . .	15,42	47,28	21,61	15,69
	„ „ „ „ „ . . .	11,72	54,73	13,33	20,22
	Negretti-Schaf „ „ „ . . .	11,81	44,54	26,10	17,55
	Merino, Australisches	13,23	33,57	13,24	39,96
	Rambouillet-Bock, Karlower Schafstall .	11,45	46,95	14,83	26,77
Southdown-Schafe aus Polen		8,18	62,41	4,61	24,30
Desgl. aus England		11,90	39,21	9,73	39,16
Oxfordshiredown-Schaf aus Polen		10,86	41,27	4,83	43,04
Holsteinisches Schaf aus Polen		8,04	51,02	8,25	32,69
Desgl.		15,83	25,14	0,95	58,08
Amerikanische Wolle aus Buenos-Ayres		11,87	16,10	4,91	67,12
Gemeine kurzschwanzige Schafe.					
Schwarze Wolle eines Bockes aus Podolien . . .		12,23	5,66	1,82	80,29
Desgl. aus dem Kijew'schen Gouvernement . . .		11,59	3,61	0,88	83,92
Desgl. aus dem Wolhynischen Gouvernement . .		10,60	6,35	2,45	80,60
Weisse Wolle aus dem Radom'schen Gouvernement		10,74	7,4	0,65	81,21

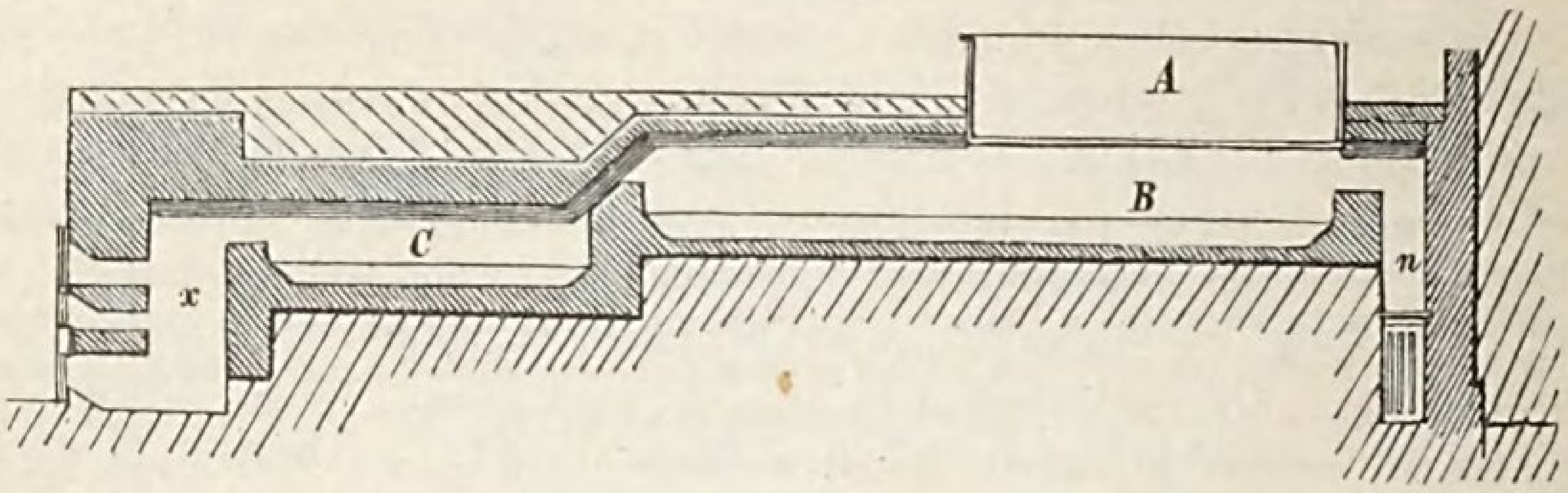
Maumené und Rogelet liessen sich die Gewinnung von Potasche aus Wollschweiss am 15. Juni 1859 in England patentiren und stellten auf der Londoner Ausstellung 1862 die ersten Proben dieses neuen Produktes aus. Die in Fässer zusammengedrückte Rohwolle wurde mit kaltem Wasser ausgelaugt, die erhaltene Flüssigkeit von 1,01 spec. Gewicht eingedampft, der braune Rückstand *(suintate of potash)* zur Gewinnung von Leuchtgas in Retorten geglüht und aus der zurückbleibenden kohligen Masse durch Auslaugen eine reine Potasche gewonnen. In Deutschland wurde die Verarbeitung des Wollschweiss von F. Hartmann (Hannover) eingeführt. In Deutschland sind solche Fabriken in Döhren bei Hannover, Bremen u. a.; in Frankreich befinden sich zahlreiche Fabriken bei Roubaix, Rheims, Elboeuf u. s. w., dann in Lüttich, Verviers und Antwerpen.

Das Verdampfen der Laugen geschieht in Deutschland und Belgien noch in Flammöfen. In Döhren z. B. werden die durch Auslaugen der Wolle mit Wasser erhaltenen Laugen in einen eisernen Vorwärmer *A* (Fig. 75 S.168) gepumpt, hier durch die abziehenden Verbrennungsgase vorgewärmt, und nach Bedürfniss in den Abdampfraum *B* eingelassen. Von dort werden die eingedickten Rückstände in den Calcinirraum *C*

1) J. 1860. 199; 1864. 200; 1873. 753; 1874. 840; 1876. 450; 1878. 431.

geschafft. Sobald sie hier durch die aus dem Feuerraum x kommenden Flammen ausgetrocknet sind, verbrennt Wollfett, Schmutz u. dergl. unter Entwicklung bedeutender Wärmemengen, so dass es durch Regelung des Luftzutrittes gelingt mit 1 Kilogrm.

Fig. 75.



Kohle 12 Kilogrm. Flüssigkeit zu verdampfen. Der Feuerraum, der Calcinirraum und der Abdampfbehälter sind aus Chamottesteinen, der Schornstein n ist aus Backsteinen hergestellt (J. 1878. 431). Die dem Ofen entnommene Rohpotasche bestand nach F. Fischer aus:

Wasserlöslichen Salzen	92,05
Unlöslich	4,92
Organischen Stoffen	3,03

Die löslichen Salze hatten folgende Zusammensetzung:

Kohlensaures Kalium	85,34
Chlorkalium	6,15
Schwefelsaures Kalium . . .	2,98
Kohlensaures Natrium	5,02
	99,49

Ein Theil der Verunreinigungen ist auf das zum Auslaugen verwendete Leinewasser zurückzuführen. — W. Graff in Lesum verarbeitet diese Rohpotasche aus 6 Wollwäschereien Deutschlands (1878) zu reinem kohlensaurem Kalium, Kaliumbicarbonat, Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium.

Wérotte (in Verviers) fand (1873) in zwei Potaschesorten aus Wollschweiss:

Kaliumcarbonat	68,50	64,30
„ sulfat	2,10	2,49
„ silicat	8,50	8,00
„ chlorür	12,50	16,88
Natriumcarbonat	3,20	3,10
Wasser	2,77	2,80
Unlösliches	1,48	1,55
Verlust	0,95	0,88
	100,00	100,00

Im Ganzen werden jährlich etwa 1000 Tonnen Potasche aus Wollschweiss gewonnen [1]).

Darstellung von gereinigter Potasche. In früherer Zeit, als man die Potasche vorzugsweise durch Auslaugen der Holzasche erhielt, musste die Potasche als

1) Da die Bildung des Wollhaares und Abscheidung von Kalisalzen in dem Organismus des Schafes zu gleicher Zeit und an dem nämlichen Orte stattfinden, so könnte möglicherweise eine vermehrte Kalizufuhr die Qualität der Wolle beeinflussen. Wenn es sich um die Produktion von Wollsorten mit bestimmten Eigenschaften handelt, wäre es vielleicht vortheilhaft, das Lecksalz zeitweilig durch Stassfurter Chlorkalium zu ersetzen. Es ist bemerkenswerth, dass die Schafe einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium den Vorzug geben vor reinem Kochsalz.

ein Gemenge von Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat und Chlorkalium betrachtet werden, in welchem der Gebrauchswerth der einzelnen Kalisalze ein sehr verschiedener war. Seitdem das Kaliumcarbonat aus der Schlempekohle und durch Umsetzung von Chlorkalium und Kaliumsulfat dargestellt wird und somit ein reineres Produkt als früher in den Handel kommt, sucht man die Rohlauge methodisch zu verarbeiten, wie es bei der Darstellung der amerikanischen Potasche, bei der Verarbeitung der Salze der Schlempekohle und des Kelpes der Fall ist, und die einzelnen Salze derselben in möglichst reiner Gestalt auszuscheiden.

Kaliumcarbonat wie es als Laboratoriums- oder pharmaceutischer Artikel auftritt, erhielt man früher durch Glühen von Weinstein oder eines Gemenges von Weinstein und Salpeter, oder auch durch Glühen von essigsaurem Kali. Gegenwärtig stellt man es durch vorsichtiges Glühen eines Gemenges von Kaliumsalpeter mit überschüssiger Kohle, oder durch Glühen von Kaliumbicarbonat oder durch Fällen einer Lösung von Chlorkalium mit Ammondicarbonat unter Zusatz von Alkohol dar. In England geschieht die Darstellung von Kaliumcarbonat fabrikmässig, um es zur Flintglasfabrikation, welches seine Farblosigkeit wohl nicht allein der Anwendung von Bleiglas überhaupt, sondern auch der Verwendung ganz reiner Rohstoffe verdankt, zu verwenden. Das reine krystallisirte Kaliumcarbonat mit 16 bis 18 Proc. Wassergehalt, was ungefähr der Formel $4K_2CO_3 . 7H_2O$ entspricht, erscheint in kleinen Würfeln. Als Rohmaterial dient die amerikanische Perlasche; diese wird in einem Flammenofen von der Bauart eines gewöhnlichen Sodaofens geschmolzen und zwar unter Zusatz von Sägespänen, um das ätzende Kali und Schwefelkalium in kohlensaures zu verwandeln. Die geschmolzene Asche wird nun aufgelöst und die Lösung durch Ruhe geklärt, dann von dem Bodensatze klar abgezogen und in einem Flammenofen zur Trockne abgedampft; die Masse stellt jetzt ein grauschwarzes Pulver dar. Nun wird sie noch einmal aufgelöst, die Lösung durch Absitzenlassen geklärt und in einem dritten Flammenofen zur Trockne verdampft; jetzt erscheint das Produkt erst weiss. Es wird nun zum dritten Male aufgelöst, so weit verdampft, dass beim Erkalten alles schwefelsaure Kali herauskrystallisirt und die Mutterlauge davon wiederum so lange eingedampft, bis sie beim Erkalten zu einer Krystallmasse mit dem oben erwähnten Wassergehalte erstarrt.

Tabelle über den Gehalt von Potaschlaugen nach dem spec. Gewicht bei 15°[1]).

Spec. Gew.	Baumé	Twaddell	Procent K_2CO_3	1 Kubikm. enthält Kilogrm. K_2CO_3	Spec. Gew.	Baumé	Twaddell	Procent K_2CO_3	1 Kubikm. enthält Kilogrm. K_2CO_3
1,014	2	2,8	1,5	15	1,241	28	48,2	24,5	304
1,029	4	5,8	3,1	32	1,263	30	52,6	26,6	336
1,045	6	9,0	4,9	51	1,285	32	57,0	28,5	366
1,060	8	12,0	6,5	69	1,308	34	61,6	30,7	402
1,075	10	15,0	8,1	87	1,332	36	66,4	32,7	436
1,091	12	19,2	9,8	107	1,357	38	71,4	34,8	472
1,108	14	21,6	11,6	129	1,383	40	76,6	37,0	512
1,125	16	25,0	13,3	150	1,410	42	82,0	39,3	554
1,142	18	28,4	15,0	171	1,438	44	87,6	41,7	600
1,162	20	32,4	17,0	198	1,468	46	93,6	44,0	646
1,180	22	36,0	18,8	222	1,498	48	99,6	46,5	697
1,200	24	40,0	20,7	248	1,530	50	106,0	48,9	748
1,220	26	44,0	22,5	275	1,563	52	112,6	51,3	802

Aetzkali. Das Aetzkali (Kaliumhydrat, KOH) wird gegenwärtig fabrikmässig in grosser Menge dargestellt. Die hauptsächlich dazu angewendete Methode besteht darin, Kaliumcarbonat (wie es aus dem Chlorkalium durch Leblanc's Process gewonnen wurde) in Form von Rohpotasche (d. h. mit Schwefelcalcium und Kalkhydrat gemengt, wie dieselbe aus dem Calcinirofen kommt) mit Wasser auszulaugen und die Lauge durch Behandeln mit Aetzkalk kaustisch zu machen. Vortheilhafter, d. h. zeit- und material-ersparender ist es, wenn man die

1) G. Lunge: Taschenbuch für Sodafabrikation S. 165 u. 172.

Steinkohle, welche man dem Gemenge von Kaliumsulfat und Kalkstein behufs der Fabrikation von Mineralpotasche zusetzt, vergrössert, die Schmelzung entsprechend länger währen lässt und die gewonnene Rohpotasche sofort mit Wasser von 50° auslaugt. Man umgeht dadurch die nachträgliche Kaustificirung der Rohlauge durch Kalk. Die Lauge kann, um an Brennstoff beim Abdampfen zu sparen, nach dem von Dale gegebenen Beispiele zum Speisen des Dampfkessels benutzt und darin bis auf das spec. Gewicht von 1,25 gebracht werden. Sie wird in offenen Pfannen unter Ausschöpfung der sich ausscheidenden fremden Salze zur Trockne abgedampft. Man verwendet gegenwärtig vielfach das Aetzkali zur Umsetzung des Natriumsalpeters in Kalisalpeter und (neben Aetznatron) zur Darstellung der Oxalsäure aus Sägespänen.

Tabelle über das spec. Gewicht von Kalilaugen bei 15°.

Spec. Gew.	Baumé	Twaddell	100 Gew.-Theile enthalten KOH	1 Kubikm. enthält Kilogrm. KOH	Spec. Gew.	Baumé	Twaddell	100 Gew.-Theile enthalten KOH	1 Kubikm. enthält Kilogrm. KOH
1,014	2	2,8	1,7	17	1,220	26	44,0	24,2	295
1,029	4	5,8	3,5	36	1,241	28	48,2	26,1	324
1,045	6	9,0	5,6	58	1,263	30	52,6	28,0	353
1,060	8	12,0	7,4	78	1,285	32	57,0	29,8	385
1,075	10	15,0	9,2	99	1,308	34	61,6	31,8	416
1,091	12	18,2	10,9	119	1,332	36	66,4	33,7	449
1,108	14	21,6	12,9	143	1,357	38	71,4	35,9	487
1,125	16	25,0	14,8	167	1,383	40	76,6	37,8	522
1,142	18	28,4	16,5	188	1,410	42	82,0	39,9	563
1,162	20	32,4	18,6	216	1,438	44	87,6	42,1	605
1,180	22	36,0	20,5	242	1,468	46	93,6	44,6	655
1,200	24	40,0	22,4	269	1,498	48	99,6	47,1	706

Produktion an Potasche.

Der Umfang der Potascheindustrie lässt sich (nach H. Grüneberg) durch folgende Zahlen veranschaulichen. Es werden alljährlich producirt an Potasche:

1) *Holzasche.* Russland, Canada, Vereinigte Staaten von Nordamerika, Ungarn, Galizien	20 000 Tonnen.
2) *Rübenasche.* Frankreich, Belgien, Deutschland, Oesterreich . . .	12 000 „
3) *Potasche aus Kaliumsulfat.* Deutschland, Frankreich, England . .	15 000 „
4) *Schafschweissasche.* Deutschland, Frankreich, Belgien, Oesterreich	1 000 „
	48 000 Tonnen.

Diese Verhältnisse verglichen mit denjenigen vor 30 Jahren, zu welcher Zeit ausschliesslich Holzasche zur Verwendung kam und die russische Potasche den Markt beherrschte, zeigen, dass die Potascheindustrie gegenwärtig in einer vollständigen Umwälzung begriffen ist. Die aus Holzasche dargestellte Potasche beträgt kaum noch die Hälfte der ganzen Produktion; sie nimmt von Jahr zu Jahr ab, und die Zeit, wo Holzasche ganz vom Markte verschwinden wird, dürfte nicht mehr fern sein. Die letztere ist zunächt von der Rübenpotasche, welche als Nebenprodukt der Rübenzuckerfabrikation und der Verarbeitung der Melasse zu billigen Preisen in den Handel gebracht werden kann und bei dem Raffiniren anderweitige werthvolle, die Fabrikationskosten deckende Nebenprodukte (Chlorkalium, Soda u. dgl.) liefert, verdrängt worden und eine noch grössere Bedeutung hat jetzt die Fabrikation der Potasche aus Kaliumsulfat erlangt, welche den sichersten Stützpunkt in dem vorläufig unerschöpflichen Vorrathe des Stassfurter Steinsalzlagers an Kaliumverbindungen findet. Für die Rübenpotasche liegt der Schwerpunkt im nördlichen Frankreich, für die künstliche Potasche aus Kaliumsulfat naturgemäss in Deutschland, welches das die meiste Potasche producirende Land der Welt ist.

Salpeter.

Salpeter.

Der Salpeter (Kalisalpeter, Kaliumnitrat), KNO_3, findet sich theils fertig gebildet in der Natur, theils wird er als Produkt der chemischen Grossindustrie gewonnen. An den Mauern der Ställe werden häufig Auswitterungen (Mauerfrass,

Salpeterfrass) beobachtet, welche zum grössten Theil aus salpetersauren Salzen bestehen. Ebenso findet man diese Auswitterung in Höhlen und auf der Oberfläche des Bodens in Spanien, Ungarn, Aegypten, Ostindien (am Ganges und auf Ceylon) und mehreren Theilen Südamerikas (so namentlich zu Tacunga im Staate Ecuador); in Peru und Bolivia findet man salpetersaures Natrium (Chile- oder Perusalpeter) mit kleinen Mengen von Kaliumnitrit gemischt, in ungeheuren Massen in einer Erstreckung von mehr als 30 Meilen unter einer Schicht von Thon. — In einigen Pflanzen findet sich Salpeter in namhafter Menge, so in *Amarantus Blitum, A. atropurpureus* und *A. melancholicus*.

Vorkommen des natürlichen Salpeters.

Der natürliche Salpeter bedeckt den Boden mit Efflorescenzen, welche gleich einer Vegetation üppig emporwuchern. Durch Abkehren gewinnt man den Salpeter aus dem durch die Ueberschwemmungen des Ganges abgelagerten Schlamme, und in Spanien erhält man den Kalisalpeter durch Auslaugen des Ackerbodens, welcher demnach nach Belieben als Salpeterplantage oder als Weizenfeld benutzt wird. In den natürlichen Salpeterbildungsstätten bildet sich der Salpeter unter sehr verschiedenen Bedingungen, immer aber in Gegenwart organischer Stoffe und, nach Müntz, der Salpeter bildenden Fermente (J. 1880. 346). Trockene Luft, regenarme oder regenlose Gegend, sind die Bedingungen nicht nur zur Bildung, sondern auch zur Erhaltung des Salpeters. Eine andere, aber vom Klima unabhängige Bedingung ist das Vorhandensein von verwittertem krystallinischen Gestein, das Feldspath als Gemengtheil enthält. Aus dem Kali dieses Gesteins bildet sich der Kalisalpeter, der in Folge seiner mangelnden Hygroskopicität durch Capillarität an die Oberfläche gelangt und durch die erwähnten Ausblühungen sich kund gibt. Alle bis jetzt bekannten natürlichen Salpeterbildungsstätten sind mit dem feldspathigen Element versehen, auch die von Tacunga, deren Boden aus Trachyten und Tuff entstanden ist, die unter den vulkanischen Gesteinen des Staates Ecuador vorherrschen.

Gewinnung des Salpeters.

In manchen Landstrichen, in welchen, wie z. B. in den Pusten Ungarn's (im Alföld, im obern Theissgebiete) der Salpeter auswittert, ist die Gewinnung desselben sehr einfach; man laugt die salpeterhaltige Erde (Gayerde, Gaysalpeter, Kehrsalpeter) mit Wasser, oft unter Zusatz von Potasche, aus, um den in der Erde enthaltenen salpetersauren Kalk zu ersetzen, verdampft die Lauge und bringt dieselbe zur Krystallisation. Den Salpeterbildungsprocess der Natur ahmt man in den Salpeterplantagen[1]) künstlich nach, in denen man alle Bedingungen, welche die Salpeterbildung begünstigen, zu erfüllen sucht.

Als Materialien wählt man Erde, welche reich ist an Calciumcarbonat, wie Mergel, Bauschutt, Holz-, Torf-, Braunkohlen-, Steinkohlenasche, Staub und Koth von Landstrassen, Abfall aus Ställen, Städten, Schlamm aus Teichen und Schleussen, Kalkrückstände aus Soda-, Glas-, Papierfabriken, Bleichereien, Asche und Kalk von Seifensiedern u. dgl., und als Stickstofflieferer: düngerhaltige Materialien oder Dünger selbst, thierische Abfälle, wie Fleisch, Sehnen, Häute, Blut aller Art aus den Schlachthäusern und Wasenmeistereien, Rückstände aus chemischen Fabriken, aus Gerbereien und Leimfabriken, von wollenen Lumpen aus Tuchfabriken; man schichtet auch nicht selten die frischen thierischen Abfälle mit Vegetabilien, namentlich mit solchen, welche wie Kartoffelkraut, Runkelrübenblätter, Bilsenkraut, Nesseln, Sonnenblumen, Borretsch u. dgl., Salpeter enthalten, und begiesst die Haufen von Zeit zu Zeit mit Jauche. Die Grundsätze, welche man bei der zweckmässigsten Mischung der Erde zur Salpeterbildung zu befolgen hat, sind dieselben, welche die Agriculturchemie zur Herstellung des Compostes kennen gelehrt hat. Aus der präparirten Erde, Muttererde, welche man mit Stroh oder mit Reissig durchflicht, um der Luft möglichst allseitig Zutritt zu gestatten, bildet man auf einem geeigneten, festgeschlagenen Lehmboden Haufen von 2 bis 2,5 Meter Höhe von der Form einer abgestutzten Pyramide. Man kann auch in besonderen Haufen (Faulhaufen) die Fäulniss der thierischen Stoffe einleiten und die so erhaltene Masse mit der übrigen Erde mischen. Wenn die Salpetererde der Reife sich nähert, lässt man die Haufen austrocknen; es bildet sich dann an der Oberfläche eine 6 bis 10 Centimeter dicke Rinde, welche reicher ist an salpetersauren Salzen als die andere Masse, da sich durch Capillarwirkung die Lauge an die Oberfläche zieht und dort ihr Wasser verliert. Die Kruste wird so oft abgekratzt, bis der Kern des Haufens der Luft zu wenig Oberfläche darbietet, wo er dann mit bereits ausgelaugter Erde umkränzt oder ganz abgetragen

1) In Mittel- und Ober-Aegypten befanden sich (1873) nach den Mittheilungen des Professor Gastinel Bey in Cairo, 8 Salpeterplantagen, welche jährlich gegen 600 Tonnen raffinirten Salpeter lieferten.

und neu aufgebaut wird. In der Schweiz gewinnt man in mehreren Cantonen den Salpeter in den Ställen, welche in der Regel an Bergabhängen liegen, so dass blos der Eingang zu ebener Erde ist, während der gegenüberliegende Theil des Gebäudes höher ist als der Boden und auf Pfählen ruht, so dass der gedielte Boden des Stalles vom Erdboden durch eine Luftschicht getrennt ist. Unter dem Stalle wird eine Grube von 0,6 bis 1,0 Meter Tiefe gegraben; diese Grube füllt man mit einer porösen Erde, welche den erforderlichen Kalkgehalt hat, und tritt dieselbe fest. Diese Erde absorbirt den Harn der Thiere. Nach 2 bis 3 Jahren nehmen die Salpetersieder in den leerstehenden Sommerstallungen die Bodenbreter ab, entfernen die Salpetererde aus der Grube und laugen dieselbe mit Wasser aus. Die Lauge wird in einer Hütte, in welcher ein Kessel in einem in die Erde eingegrabenen Herde eingesenkt ist, versotten. Die ausgelaugte Erde kommt in die Ställe zurück. Es lohnt sich erst nach sieben Jahren, aus demselben Stalle wieder Salpeter zu gewinnen. Ein einziger Stall soll 25 bis 100 Kilogrm. Rohsalpeter liefern, nach anderen Angaben kann sich der Ertrag bei einem Stalle auf 500 Kilogrm. belaufen. Die Lauge wird mit Asche und Aetzkalk versetzt, vom Bodensatze abgegossen, in der Siedehütte eingedampft und der Krystallisation überlassen. Man lässt die Krystalle in Körben abtropfen, verpackt sie in Säcke und versendet sie an die Raffiniranstalten der Pulvermühlen.

Im nördlichsten Theile von Schweden, wo jeder Grundbesitzer zur Lieferung von Salpeter an die Behörde als Steuer verpflichtet ist, sind die salpeterbildenden Materialien in hölzerne Kästen oder Schuppen eingetragen, werden darin von Zeit zu Zeit mit Rindsharn übergossen und umgeschaufelt. Nach 2 bis 3 Jahren ist die Erde reif. 1873 wurden in Schweden gegen 100 Tonnen Salpeter auf diese Weise gewonnen.

Behandeln der reifen Salpetererde.

Aus der reifen Salpetererde wird in den Salpetersiedereien der Kalisalpeter auf folgende Weise dargestellt: a) die Erde wird mit Wasser ausgelaugt; b) die Lauge (Rohlauge) wird gebrochen, d. h. sie wird mit der Lösung eines Kaliumsalzes zusammengebracht, um das vorhandene Calcium- und Magnesiumnitrat in Kaliumnitrat zu verwandeln; c) die gebrochene Lauge wird abgedampft, um den Salpeter krystallisirt zu erhalten; d) der Rohsalpeter wird geläutert und raffinirt.

Darstellung der Rohlauge.

Die siedewürdige Erde wird mit Wasser ausgelaugt, um die in Wasser löslichen Bestandtheile von den unlöslichen zu trennen. Hierbei ist das Auslaugen mit der geringsten Menge Wasser vorzunehmen, um später bei der Verdampfung an Brennmaterial zu ersparen. Laugen von 12 bis 13 Proc. Gehalt sind siedewürdig.

Brechen der Rohlauge.

Die Rohlauge (in Oesterreich Grundwasser genannt) enthält die Nitrate von Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorkalium, Ammoniaksalze und pflanzliche und thierische Stoffe. Um diese Nitrate des Calciums und Magnesiums in Kaliumnitrate überzuführen, wird die Rohlauge gebrochen, d. h. es wird die Rohlauge mit einer Auflösung von 1 Th. Potasche in 2 Th. Wasser versetzt: $Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 = 2KNO_3 + CaCO_3$.

Zu gleicher Zeit werden auch die Chlorüre des Calciums und Magnesiums zersetzt und in Chlorkalium und Calcium- und Magnesiumcarbonat zerlegt. Von der Potaschenlösung wird so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag in der Flüssigkeit sich bildet.

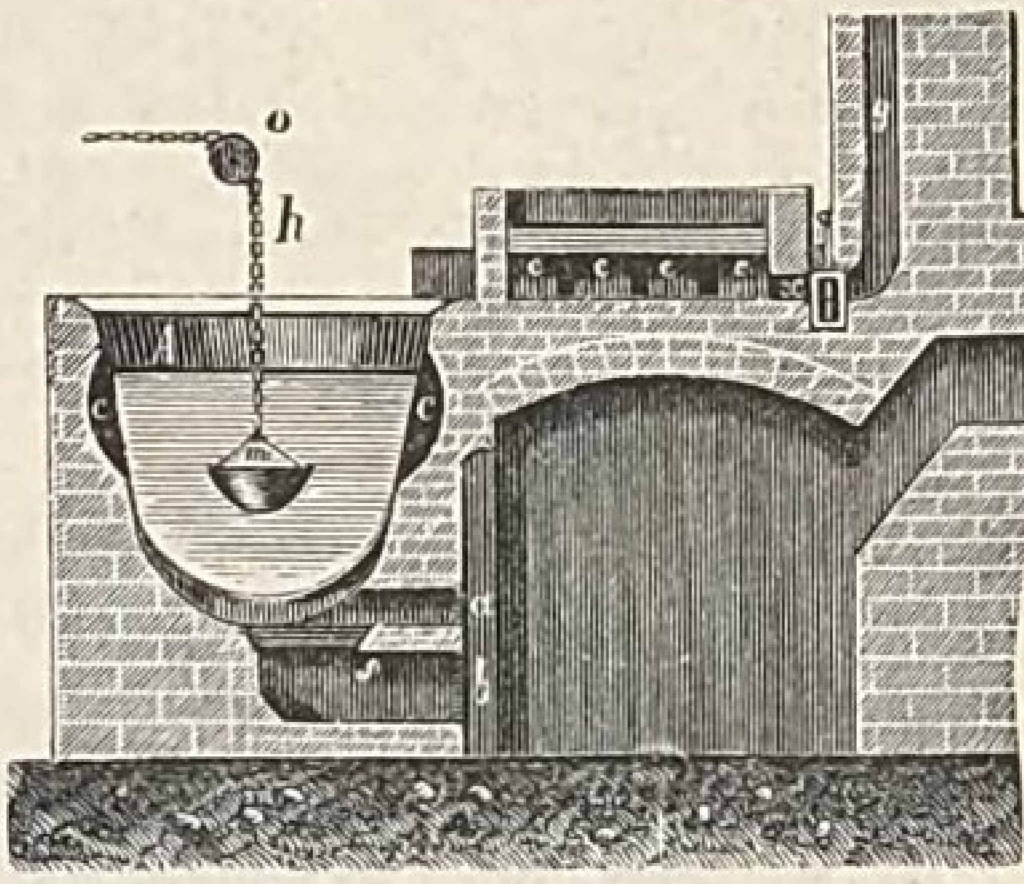
Die Anwendung des Kaliumsulfates zum Brechen der Rohlauge verlangt zuerst eine Zersetzung der Magnesiasalze der Rohlauge durch Kalkmilch und nachheriges Abdampfen; auf Zusatz von Kaliumsulfat scheidet sich sodann Calciumsulfat aus: $Ca(NO_3)_2 + K_2SO_4 = 2KNO_3 + CaSO_4$. Auch bei der Anwendung von Chlorkalium zum Brechen der Lauge entfernt man zuerst die Magnesiasalze mittels Kalkmilch. Hierauf setzt man zu der geklärten Flüssigkeit die erforderliche Menge eines Gemenges von Chlorkalium und Glaubersalz nach gleichen Molekülen. Hierdurch wird der Kalk als Gyps niedergeschlagen; das entstandene Natriumnitrat setzt sich mit dem Chlorkalium zu Kaliumsalpeter und Kochsalz um.

Versieden der Rohlauge.

Die von dem aus kohlensauren Erden bestehenden Absatz klar abgegossene Rohlauge besteht aus einer Lösung von Kaliumnitrat, Chlorkalium und Chlornatrium, kohlensaurem Ammoniak und überschüssiger Potasche; ausserdem finden sich darin färbende Stoffe, jedoch weniger als vorher. Das Versieden der Lauge geschieht in kupfernen Kesseln (Fig. 76), deren Anlage so gemacht ist, dass die Feuergase durch die den Kessel umgebenden Züge *c* unter die Vorwärmpfanne *D* und von da in den Schornstein *q* gehen. In einigen Fabriken benutzt man die entweichende Wärme zum Trocknen des Salpetermehls. In den Siedekessel lässt man durch einen Hahn so viel Rohlauge nachfliessen, als durch das Kochen Wasser entweicht. Am dritten Tage etwa fangen die Chlormetalle (Chlornatrium, Chlorkalium) an sich auszuscheiden, der Arbeiter muss nun Sorge tragen, dieselben nicht anbrennen zu lassen, was zu Explosionen oder mindestens zu Störungen des Betriebes Anlass geben könnte; zu diesem Zwecke wendet er eine hölzerne, keilförmig zugeschärfte Stange an, mit deren Hülfe er die bereits ausgeschiedenen festen Theile umrührt. Nach jedesmaligem Umrühren schöpft er das Lockergewordene mit einem kupfernen Siebe heraus. Da sich dessenungeachtet an den Wan-

dungen des Kessels Kesselstein ansetzt, so wendet man jetzt fast allgemein den Pfuhleimer, d. h. ein flaches Gefäss *m* an, welches man mittels einer Kette *h* in die Mitte der Lauge ungefähr 6 Centimenter vom Boden des Kessels herablässt, in welchem sich nach und nach alle festen Theile ansammeln. Von Zeit zu Zeit wird dieses Gefäss emporgezogen und in einen über dem Kessel befindlichen, mit Löchern versehenen Kasten geleert, aus welchem die den festen Theilchen anhängende Lauge wieder in den Kessel zurückläuft. Das in dem Kessel Abgeschiedene besteht grösstentheils aus kohlensauren Erden und Gyps.

Fig. 76.



Nachdem ein Theil der Verunreinigungen durch den Pfuhleimer entfernt worden ist, enthält die Lauge häufig noch Chlornatrium, welches schon während des Abdampfens herauskrystallisirt. Man entfernt dann den Pfuhleimer aus der Lauge; das Chlornatrium scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit und am Boden des Kessels aus und wird mit einem Schaumlöffel herausgenommen. Sobald das Kochsalz reichlich herauskrystallisirt, hat die Lauge die zum Krystallisiren erforderliche Stärke erreicht. Ist die Lauge in der That gar, so erstarrt ein Tropfen derselben, auf kaltes Metall gebracht, sogleich zu einer festen Masse. Man kann auch ein wenig der zu prüfenden Lauge in einen Blechlöffel schöpfen und sehen, ob nach der Abkühlung der Salpeter in Nadeln anschiesst. Die gare Lauge wird in besondere Bottiche gebracht und darin 5 bis 6 Stunden stehen gelassen; während dieser Zeit setzen sich noch mehr Unreinigkeiten ab, die Lauge klärt sich und kühlt zum Theil aus. Ist die Abkühlung bis auf etwa 60° vorgeschritten, so schöpft man die klare Lauge in kupferne Krystallisirgefässe. Nach zweimal 24 Stunden ist die Krystallisation beendigt; man trennt nun die Mutterlauge (Altlauge, Hecklauge), welche dem nächsten Rohsieden zugesetzt wird, von den Krystallen.

Läutern des Rohsalpeters. Der Rohsalpeter (Salpeter vom ersten Sude) ist gelb gefärbt und enthält durchschnittlich 20 Proc. zerfliessliche Chlormetalle, Erdsalze und Wasser. Die die Entfernung der Verunreinigungen bezweckende Operation nennt man das Läutern oder Raffiniren des Salpeters. Ein grosser Theil des Salpeters wird gegenwärtig einfach durch Raffiniren des indischen (oder exotischen) Salpeters [1]) dargestellt.

Das Raffiniren gründet sich darauf, dass der Salpeter in heissem Wasser sich weit leichter löst als die beiden Chlorüre Chlornatrium und Chlorkalium. Man bringt in einen Kessel 600 Liter Wasser und löst darin 1200 Kilogrm. Rohsalpeter bei gelinder Wärme auf; darauf erhitzt man die Lösung bis zum Sieden und trägt noch 1800 Kilogrm. Rohsalpeter ein. Enthielt der Rohsalpeter 20 Proc. Chloralkalien, so wird der Salpeter von der angewendeten Wassermenge in der Siedehitze gelöst, von den Chloralkalien bleibt dagegen ein Theil ungelöst zurück und wird aus dem Kessel herausgekrückt. Der auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich zeigende Schaum wird mit einer Schaumkelle abgenommen. Darauf sucht man die noch nicht abgeschiedenen organischen Stoffe durch Leim niederzuschlagen. Gewöhnlich rechnet man auf 100 Kilogrm. Rohsalpeter 40 bis 100 Grm. Tischlerleim, welche in etwa 4 Liter Wasser aufgelöst werden. Damit keine Krystallisation des Salpeters eintrete, setzt man der Flüssigkeit so viel Wasser zu, dass die Gesammtmenge desselben 1000 Liter beträgt. Der Leim reisst alle in der Flüssigkeit schwimmenden Stoffe mit sich auf die Oberfläche, wodurch eine grosse Menge Schaum entsteht, der sofort abgenommen wird. Die Flüssigkeit wird nach dem Abschäumen etwa 12 Stunden auf der Temperatur von 88° erhalten und dann vorsichtig in die kupfernen Krystallisirbecken geschöpft, deren Boden nach der Mitte zu abschüssig ist und an dem einen Ende höher steht als an dem anderen. In diesen Becken kühlt sich die Lauge ab und es würden sich grosse Salpeterkrystalle bilden, wenn man dies nicht absichtlich durch Umrühren mit Krücken verhinderte, wodurch Salpetermehl sich bildet. Das Salpetermehl kommt aus den Krystallisirbecken in die Waschgefässe, Tröge von der Gestalt der Auslaugekästen, jedoch mit einem Doppelboden versehen, von welchem der innere durchlöchert ist. Seitlich befinden sich zwischen den

1) Aus Indien (Bombay, Madras, Pegu) wurden in England folgende Mengen von indischem Salpeter eingeführt:

1860	16 460	Tonnen	1865	27 244	Tonnen	1870	39 217	Tonnen
1861	15 690	„	1866	29 322	„	1871	43 331	„
1862	22 162	„	1867	29 421	„	1872	42 732	„
1863	20 238	„	1868	33 062	„	1873	42 527	„
1864	22 260	„	1869	34 620	„	1874	44 206	„

beiden Böden mit Zapfen zu verschliessende Löcher. Das Salpetermehl wird hierin mit 30 Liter einer gesättigten Lösung reinen Salpeters übergossen und bei geschlossenen Zapfen 2 bis 3 Stunden damit in Berührung gelassen; dann zapft man ab, lässt abtropfen und wiederholt dieses zweimal, erst mit 30, dann mit 12 Liter Salpeterlösung, indem man nach jedem Aufguss der Salpeterlösung mit einer gleichen Menge Wasser nachwäscht. Die zuerst ablaufenden Waschwässer, welche die Chloralkalien enthalten, werden beim Raffiniren des Rohsalpeters zugesetzt, die letzten Waschwässer — fast reine Salpeterlösungen — werden bei den ersten Waschungen anderen Salpetermehls angewendet. Nachdem man das ausgewaschene Salpetermehl einige Zeit auf dem Waschkasten gelassen hat, wird es in einer Trockenpfanne bei gelinder Wärme getrocknet, gesiebt und verpackt. Zuweilen setzt man der Salpeterlauge, um vollkommen weisse Krystalle zu erhalten, eine geringe Menge Ultramarin zu (nach Pick auf 5000 Kilogrm. Salpeter 100 Grm. Ultramarin). In einigen preussischen Salpeterfabriken bringt man es aus dem Waschkasten in den sogenannten Aufschüttekasten und dann auf Trockentafeln, welche mit Leinwand überzogen sind.

Darstellung des Kaliumnitrates aus Peru- oder Chilisalpeter.

Seit ungefähr 35 Jahren stellt man sehr bedeutende Mengen von Kaliumsalpeter mittels Natriumsalpeter dar. Man nennt diesen Salpeter zum Unterschiede von dem indischen (exotischen) und Plantagensalpeter Conversionssalpeter. Es lassen sich folgende *drei* Methoden anwenden:

1) Es wird das Natriumnitrat mit Chlorkalium zerlegt. Der Vorgang ist dabei folgender:

$$NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3.$$

Longchamp (1843) und nach ihm Anthon (1858) und Kuhlmann (1858) haben dieses Verfahren empfohlen. Es wird auch in der That gegenwärtig durchweg im Grossen benutzt[1]), da die Zersetzung beider Salze eine schnelle und vollständige ist, das abfallende Kochsalz leicht von allem anhängenden Salpeter befreit werden kann, ebenso auch die Reinigung des Salpeters vom Kochsalz einfach und vollständig ist.

In einem gusseisernen Kessel von etwa 4000 Liter Inhalt werden äquivalente Mengen von Perusalpeter und Chlorkalium aufgelöst, genau nach der Procentigkeit der jedesmal vorliegenden Handelswaare berechnet. Zuerst wird das Chlorkalium für sich aufgelöst, bis die Lösung 1,200 bis 1,210 (heiss gemessen) zeigt; dann wird der Natronsalpeter zugesetzt und nun so lange gefeuert, bis die Flüssigkeit 1,500 zeigt; das sich fortwährend ausscheidende Chlornatrium wird, sowie es sich bildet, herausgekrückt und auf einer schiefen Ebene so ablaufen gelassen, dass die Mutterlauge in den Kessel zurückfliesst. Es wird dann noch gewaschen, bis es höchstens $^1/_2$ Proc. Salpeter enthält, und auch die Waschwässer werden in den Kessel gegeben. Wenn die Lauge im Kessel auf 1,500 gekommen ist, lässt man sie kurze Zeit absitzen, wobei das niederfallende Salz allen Schmutz mit sich reisst, und lässt dann die klare Lauge nach den Krystallisirgefässen laufen. Die Krystallisirgefässe sind ganz flach, so dass schon nach 24 Stunden die Krystallisation vollständig ist; durch gelegentliches Umrühren erreicht man es, dass die Krystalle so fein wie Bittersalz fallen. Die Mutterlauge wird abgezogen und die Krystalle vollständig abtropfen gelassen. Dann übergiesst man die Krystalle mit so viel Wasser, dass sie davon bedeckt werden, und lässt dies 7 bis 8 Stunden stehen; hierauf zieht man es ab und überlässt die Krystalle über Nacht dem Abtropfen; am nächsten Tage wiederholt man dasselbe Verfahren noch einmal. Natürlich kann man die Waschungen, wenn nöthig, beliebig oft fortsetzen; aber ein hinreichender Grad der Reinheit wird meist schon nach dem zweiten Male erreicht sein. Die erste Mutterlauge, sowie alle Waschwässer kehren in den ursprünglichen Auflösekessel zurück. Geyger sah 1869 in Schottland das beschriebene Verfahren in der Weise geändert, dass die trockenen Salze, Kaliumchlorid und Natriumnitrat, in äquivalentem Verhältniss mit einer zur völligen Auflösung unzureichenden Menge Mutterlauge erhitzt wurden. Die Operation geschah in einer Anzahl nicht sehr grosser eiserner Cylinder, welche mit mechanischem Rührwerk versehen waren und durch einen Dampfmantel erwärmt wurden. Nach mehrstündigem Rühren, wobei das verdampfte Wasser stets durch Mutterlaugen ersetzt wird, ist die Umsetzung derart vollendet, dass die Flüssigkeit die ganze Menge Kaliumnitrat gelöst enthält und das feste Salz aus feinen Chlornatriumkrystallen besteht. Aus der klar abgesetzten Salpeterlauge scheidet sich durch gestörte Krystallisation Salpetermehl ab, welches durch Auswaschen von anhängendem Chlornatrium befreit wird, das Kochsalz wird ebenfalls so lange gewaschen, bis es fast frei von Salpeter ist.

2) Es wird der Natriumsalpeter durch Kaliumcarbonat in Kaliumsalpeter übergeführt, wobei als Nebenprodukt reine Soda fällt: $2NaNO_3 + K_2CO_3 = Na_2CO_3 + 2KNO_3$.

Diese Art der Salpeterfabrikation hat sich erst seit dem Krimkriege (1854) in Deutschland

1) J. 1875. 514; 1883. 375.

eingebürgert, und stellte Wöllner in Cöln zuerst Conversionssalpeter mittels Potasche fabrikmässig dar. Fast gleichzeitig führten Grüneberg und Nöllner die fabrikmässige Darstellung des Conversionssalpeters aus. Im Jahre 1862 wurden in Deutschland nach diesem Prinzipe in 8 Fabriken etwa 3700 Tonnen Kalisalpeter dargestellt. Während früher fast ausschliesslich das aus dem Kelp gewonnene Chlorkalium zur Salpeterfabrikation angewendet wurde, ging man während des Krimkrieges zur Verwendung der russischen Potasche über. Doch auch dieser Rohstoff wurde alsbald zu theuer, und man wandte sich zu der aus der Rübenmelasse als Nebenprodukt gewonnenen Schlempekohle, und wurden die neuen Fabriken lediglich für Verarbeitung dieses letzteren Rohstoffes angelegt. Freilich stiegen bei Verwendung so unreiner Rohstoffe auch die Schwierigkeiten der Fabrikation, denn es galt, aus diesen Rohstoffen nicht allein einen reinen Salpeter, sondern auch eine hochgrädige Soda zu gewinnen. Dies ist nun gelungen und es wird in den Salpeterfabriken, welche Conversionssalpeter mittels Kaliumcarbonat darstellen, eine Soda erzielt, welche der nach dem Leblanc-Process oder dem Ammoniakverfahren erhaltenen nichts nachgiebt.

3) Es wird der Natriumsalpeter durch Aetzkali zerlegt, welche sich vollständig zu Kaliumsalpeter und Aetznatron umsetzen. Dieses zuerst von Landmann und Gentele, später in abgeänderter Form von Schnitzer empfohlene und von C. Nöllner in die Praxis eingeführte Verfahren wird in einer Salpeterfabrik in Lancashire (nach der Beschreibung von G. Lunge) in folgender Weise ausgeführt. Zu Kalilauge von 1,5 spec. Gewicht wird eine äquivalente Menge von Natriumsalpeter zugesetzt und nach kurzer Einwirkung zur Krystallisation gebracht. Den sich ausscheidenden Kaliumsalpeter trennt man von der Mutterlauge, dampft diese wieder bis zu demselben spec. Gewicht ein und lässt wiederum erkalten. Man erhält eine zweite Krystallernte von Kaliumsalpeter; die Mutterlauge ist gewöhnlich so gut wie ganz frei davon und enthält nur Aetznatron und verunreinigende Salze; zuweilen jedoch ist sie noch so reich an Salpeter, dass man eine dritte Krystallisation desselben vornehmen muss. Was sich während des Eindampfens abscheidet, ist meist Natriumcarbonat, herstammend von dem Chlornatriumgehalte des Handelschlorkaliums, welcher sich natürlich ebenfalls als kohlensaures Salz wiederfindet. Die geringen Mengen unzersetzten Chlorkaliums, Chlornatriums und Calciumsulfates bleiben fast ganz in der Mutterlauge von kaustischer Soda zurück. Die letztere wird weiter eingedampft, zuletzt bis zum glühenden Flusse, und überhaupt mit ihr ganz wie gewöhnlich verfahren. Man erlangt jedoch aus ihr nie ein Aetznatron von so schöner weisser Farbe, wie es sich jetzt häufig im Handel findet, sondern es behält immer eine schwach bläuliche Färbung. Der in beiden Krystallisationen erhaltene Salpeter wird in eisernen Gefässen mit kaltem Wasser, resp. früheren Waschwässern, so lange gewaschen, bis er nur noch 0,1 Proc. Chlornatrium enthält. Den gewaschenen Salpeter löst man in eisernen Kesseln in der Hitze auf und lässt ihn in anderen eisernen Kesseln erkalten, wobei öfter umgerührt wird. Das ausgeschiedene Krystallmehl wird von Neuem gewaschen, bis der gewünschte Grad von Reinheit erreicht ist. Trotzdem ausschliesslich eiserne Gefässe in Anwendung sind, findet man doch kein Eisen im Salpeter; natürlich werden die Gefässe immer vollkommen sauber gehalten.

Prüfung des Salpeters.

Prüfung des Salpeters. Reiner Salpeter erstarrt nach vorsichtigem Schmelzen zu einer weissen Masse, die auf dem Bruche grobstrahlig ist. Eine Verunreinigung von $^1/_{80}$ Chlornatrium macht den Bruch schon etwas körnig, bei $^1/_{40}$ ist der Kern schon nicht mehr strahlig und weniger durchsichtig und bei $^1/_{30}$ ist das Strahlige nur noch an den Kanten zu bemerken. Das Nämliche geschieht durch eine Verunreinigung mit Natriumnitrat. Diese Methode (von G. Schwartz) benutzt die Behörde in Schweden, wo jeder Grundbesitzer verpflichtet ist, eine gewisse Menge Salpeter an den Staat abzugeben. Eine genaue Untersuchung geschieht am besten mit Hülfe des Nitrometers von Lunge (J. 1881. 238).

Anwendung des Salpeters.

Das Kaliumnitrat wird zu den mannigfaltigsten Zwecken angewendet, namentlich: 1) zur Fabrikation des Schiess- und Sprengpulvers; 2) zur Darstellung der Schwefelsäure und der Salpetersäure; 3) in der Glasfabrikation zum Reinigen der Glasmasse; 4) als Oxydations- und Flussmittel bei verschiedenen Metallarbeiten. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Th. Salpeter mit 2 Th. Weinstein, so entsteht der schwarze Fluss, d. i. ein Gemenge von Kaliumcarbonat mit fein zertheilter Kohle. Erhitzt man gleiche Theile Salpeter und Weinstein, so erhält man den weissen Fluss, d. i. ein Gemenge von Kaliumcarbonat mit unzersetztem Salpeter. Beide Vorschriften werden in den Gewerben häufig benutzt; da aber der Salpeter bei der ersten Vorschrift sämmtlichen Sauerstoff, bei der zweiten einen Theil desselben einbüsst, so ist es einleuchtend, dass der schwarze Fluss zweckmässiger durch Mengen von Potasche mit Russ, der weisse Fluss durch Mengen von Potasche mit etwas Salpeter dargestellt werden kann. Der schwarze Fluss wird benutzt, wenn Metalle nur umgeschmolzen werden sollen, der weisse dagegen, wenn sich ein Theil der Metalle oxydiren soll; 5) zum Einpökeln des Fleisches neben Kochsalz und zuweilen auch Zucker; 6) zur Herstellung der Presskohle; 7) zur Bereitung des Schnellflusses und Knallpulvers. Der Schnellfluss von Baumé ist ein

Gemenge von 3 Th. Salpeter, 1 Th. Schwefelpulver und 1 Th. Sägespänen (am besten von harzreichem Holze); bringt man in dieses Gemenge eine Silber- oder Kupfermünze, so schmilzt diese, weil sich leicht schmelzbare Schwefelmetalle (Schwefelsilber und Schwefelkupfer) bilden; 8) als Düngemittel in der Landwirthschaft; 9) zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate; 10) zum Frischen des Eisens (Salpeterfrischen) nach dem Verfahren von Heaton.

Natriumsalpeter. Der Natriumsalpeter[1]), Natriumnitrat, kubischer Salpeter, südamerikanischer Salpeter, Perusalpeter, Chilesalpeter, $NaNO_3$, findet sich in dem mittleren Theile der regenlosen Westküste *(costa seca)* Südamerikas, in der reichlichsten Menge etwa zwischen 19° und 24° s. Br., und zwar befinden sich die Hauptfundstätten im südlichsten Theile Perus, in der Provinz Tarapacá und in dem vegetationslosen Küstenstriche Bolivias, der Wüste Atacama in Lagern *(caliche* oder *terra salitrosa* genannt) von 0,25 bis 1,5 Meter Dicke in einer Erstreckung von mehr als 240 Kilom. (bis in die Nähe von Copiapo im Norden von Chile), mit Thon bedeckt. Die Lager bestehen fast ganz aus reinem, trockenem, hartem Salz und liegen fast unmittelbar unter der Oberfläche des Erdreiches und sind anscheinend aus Seetangen entstanden.

Das überliegende Gestein *(lostra)* hat (nach den Mittheilungen von G. Langbein, Fabrikdirektor in San Juan, Peru) eine Dicke von $^1/_2$ bis zu 2 Meter und besteht vorzugsweise aus einem harten Conglomerat von Sand, Feldspath, Porphyr und anderen Gesteinen. Die Zusammensetzung des Caliche wechselt; das Material enthält 48 bis 75 Proc. Natriumnitrat, 20 bis 40 Proc. Chlornatrium und unbestimmte Mengen von Natriumsulfat, Calciumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumjodat, Magnesiumchlorid u. s. w., sowie unlösliche Erdtheile und organische Substanzen (unter anderen Guano). Es wird zuerst auf einer Steinbrechmaschine zerkleinert und dann in die Auflösekessel gebracht. Ein Theil der Fabriken arbeitet in offenen viereckigen Behältern, die besser eingerichteten aber in geschlossenen eiförmigen Kesseln, welche mit zwei beweglichen Deckeln versehen sind, von denen der obere zum Einfüllen der Caliche, der untere zum Entleeren des erschöpften Minerals dient. Die Masse ruht auf einem durchlöcherten Boden, der in ungefähr $^1/_4$ der Höhe des Kessels angebracht ist, und aus vier in Angeln beweglichen Stücken besteht. Die Kessel werden mit dem zerkleinerten Rohmaterial in ihrer ganzen Höhe, mit Mutterlauge zur Hälfte angefüllt und durch Dampf erhitzt. In $1^1/_4$ bis $2^1/_2$ Stunden ist die Lauge genügend mit Salpeter gesättigt und wird in Klärbottiche abgelassen, nach mehrstündiger Ruhe fliesst die klare Lauge in flache Krystallisirgefässe. Der in dem Siedekessel bleibende Rückstand, welcher noch zwischen 15 und 35 Proc. Natriumsalpeter enthält, wird entweder sofort entleert oder noch mit Brunnenwasser ausgekocht. Das Entleeren der geschlossenen Kessel geschieht einfach durch Herablassen des unteren Bodens, wodurch der Rückstand in untergeschobene Wagen fällt, in denen er aus der Fabrik weggefahren wird. Die in den Krystallisirgefässen abgeschiedenen Salpeterkrystalle werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einer grossen dem Luftzuge ausgesetzten Fläche (*Cencha* genannt) in Schichten von 0,3 bis 0,5 Dicke ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten getrocknet[2]).

An anderen Orten bildet der südamerikanische Natriumsalpeter, der über Valparaiso, dem Hauptstapelplatze des in Peru und Bolivien gewonnenen und aus den Häfen Iquique (Peru) und Antofagasta (Bolivia) ausgeführten Salpeters, als Peru- oder Chilesalpeter nach Europa gebracht wird, den Hauptgemengtheil einer sandigen Ablagerung, welche an einzelnen Stellen bis zur Oberfläche der Erde herauftritt, während sie an anderen Stellen bis zu einer Tiefe von höchstens 2,6 Meter unter der Bodenfläche liegt. Eine Probe von (nicht vollständig) raffinirtem Perusalpeter enthielt:

Natriumnitrat	94,03
Natriumnitrit	0,31
Chlornatrium	1,52
Chlorkalium	0,64
Natriumsulfat	0,92
Natriumjodat	0,29
Chlormagnesium	0,93
Borsäure	Spuren
Wasser	1,96
	100,00

1) J. 1868. 290; 1871. 300; 1876. 467; 1879. 380; 1884. 357.
2) Dingl. polyt. Journ. 232. 156.

In neuerer Zeit ist jedoch das Natriumnitrat weit reiner. Nach G. Lunge (Handbuch der Sodafabrikation, I. S. 111) ist die durchschnittliche Zusammensetzung des südamerikanischen Salpeters „für chemische Fabriken" in England:

Natriumnitrat (einschl. Nitrit, Jodat u. s. w.) .	96,00
Chloride (berechnet als NaCl)	0,50
Sulfate (berechnet als Na_2SO_4)	0,75
Feuchtigkeit	2,75
	100,00

Er lässt sich nicht gut zur Fabrikation des Schiesspulvers, wohl aber zu der des Sprengpulvers benutzen, da er Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, dagegen verwendet man ihn zur Darstellung der Salpetersäure, der Schwefelsäure, zum Reinigen des Aetznatrons, zur Darstellung des Chlors in den Chlorkalkfabriken, zur Fabrikation von arsensaurem Natron, zum Einpökeln des Fleisches, zur Fabrikation der chemischen Glühkohle (aus Holzkohlenpulver, Salpeter und einem Bindemittel), welche zum Heizen der Waggons auf verschiedenen Bahnen verwendet wird, zur Glasbereitung, zur Bereitung von Bleioxychlorür (als Bleiweissersatz), zur Regeneration des Braunsteins, bei der Bereitung von Mennige, in geringer Menge zur Umwandlung des Roheisens in Stahl nach dem Verfahren von Hargreaves und Heaton, und hauptsächlich zur Fabrikation des Kaliumsalpeters, seitdem das Chlorkalium so überaus billig in den Handel gebracht wird. Zuweilen gibt man in den Alizarinfabriken bei der Ueberführung der Anthrachinonsulfosäure in Natriumalizarat einen Zusatz von Salpeter. Seit etwa 40 Jahren hat er in Folge seiner günstigen Wirkung auf das Wachsthum der Halmfrüchte eine wichtige Anwendung als Düngemittel erhalten. 100 Th. Wasser von 15° lösen 80,6 Th., von 68° 125 Th. Natriumnitrat.

In dem Perusalpeter findet sich stets etwas salpetrigsaures Natrium, ausserdem sind darin kleine Mengen von Jod enthalten, welches sich in den Mutterlaugen, die man beim Reinigen des Chilesalpeters durch Umkrystallisiren erhält, ansammelt (siehe Jod).

Statistik. Die Ausfuhr von Natronsalpeter aus den Salpeterdistrikten des westlichen Südamerika war im verflossenen Jahre (1883) grösser als je zuvor. Es wurden vom 1. Januar bis 31. December nach Europa verschifft 530 000 Tonnen gegen 410 000 in 1882. Hiervon kamen nach Hamburg 190 000 Tonnen, nach England 105 000 Tonnen, nach Frankreich 88 000 Tonnen, nach Holland und Belgien 56 000 Tonnen; das Uebrige vertheilte sich auf die Mittelmeerländer. Ueberhaupt hat die Produktion den Verbrauch in den letzten drei Jahren wesentlich überstiegen; die Verschiffungen von Südamerika betrugen 1830 900 Tonnen, 1870 schon 147 000 Tonnen, 1881 319 000, 1882 410 000 und 1883 530 000 Tonnen; dagegen schätzte man den Gesammtverbrauch der Welt in

	1881	1882	1883
auf dem Continente . . .	165 500	237 000	314 000 Tonnen
in Grossbritannien . . .	65 500	75 500	99 000 „
in den Vereinigten Staaten .	55 000	60 000	55 000 „
	286 000	372 500	468 000 Tonnen

Salpetersäure.

Salpetersäure. Gewinnung derselben. Die Salpetersäure wird gegenwärtig durchgängig durch Zersetzen von Natriumsalpeter mittelst Schwefelsäure und Verdichtung der hierbei sich bildenden Dämpfe erhalten.

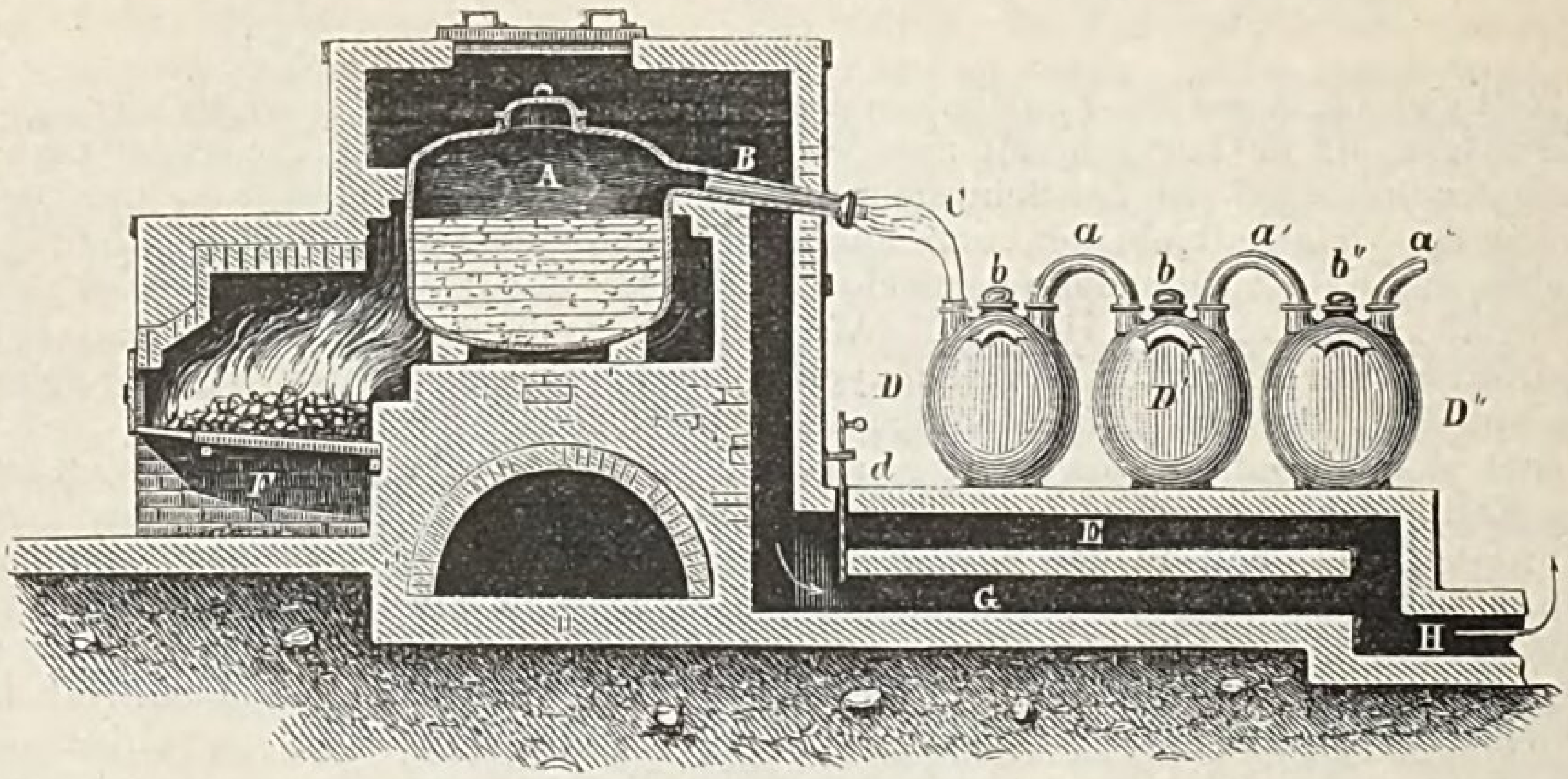
Die höchst concentrirte Salpetersäure, HNO_3, ist eine farblose Flüssigkeit von 1,52 spec. Gewicht, welche an der Luft raucht und bei 86° siedet.

Darstellung der Salpetersäure. Man stellt die Salpetersäure fabrikmässig dar, indem man in einem gusseisernen Kessel *A* (Fig. 77 S. 178) durch die obere Oeffnung das Natriumnitrat einführt und mit Hülfe eines Trichters Schwefelsäure auf das Salz giesst, den Kessel verschliesst und durch eine mit Lehm ausgefütterte eiserne Röhre *B* mit dem gläsernen Retortenhalse *C* verbindet, der in die als Vorlage dienende steinerne Flasche *D* mündet. Diese steht durch ein Rohr mit einer zweiten ähnlichen Flasche *D'* in Verbindung, diese mit einer dritten u. s. f., in welcher die in der ersten Flasche nicht condensirten Dämpfe aufgefangen werden. Der Kessel wird durch den seitlich vorhandenen Feuerherd erhitzt, die Verbrennungsgase entweichen durch den Rauchfang *GH*. Im Anfange der Operation ist der in dem Kanal vorhandene Schieber *d* niedergeschoben, so dass er den unteren Kanal schliesst; der Rauch geht dann durch *E* und erwärmt die Vorlage *D*, *D'* und *D''*, was erforderlich ist, um ein Springen derselben durch die über-

destillirende Säure zu verhüten. Sobald die Destillation im Gange ist, stellt man den Schieber so, dass *E* geschlossen ist und die Verbrennungsgase nur durch den unteren Kanal *G* entweichen können.

Die in den ersten als Vorlage dienenden Steinzeugkrüge enthaltene Salpetersäure ist für den Verkauf hinlänglich stark, während die späteren, in welchen zur besseren Condensation der

Fig. 77.



Dämpfe Wasser durch die Oeffnung *b*, *b'*, *b''* eingegossen worden war, eine schwächere Säure enthalten (vgl. J. 1884. 357).

Als Zersetzungsapparate werden in neuerer Zeit häufig (nach Geyger) liegende gusseiserne Cylinder angewendet, die so eingemauert sind, dass sie möglichst gleichförmig von den heissen Feuergasen umspült werden. In einigen Fabriken hat man die obere Hälfte des Cylinders durch Ausmauern mit Backsteinen oder einen Mantel von gebranntem Thon gegen das Anfressen des Eisens durch die Salpetersäure schützen wollen; diese Vorrichtung ist jedoch unnöthig, wenn das Eisen so heiss gehalten wird, dass sich keine Salpetersäure darauf verdichten kann, ja sie wirkt eher nachtheilig, weil die poröse Thomasse schwächer erhitzt wird und deshalb leicht etwas Salpetersäure zurückhält, welche dann beim Erkalten des Cylinders das Eisen angreift. Die beiden Grundflächen des Cylinders sind dem Feuer nicht ausgesetzt und werden daher am besten durch Platten von Sandstein geschlossen, welche mit einer Mischung von Eisenfeile, Salmiak, Schwefel und Essig eingekittet werden. Dieser Kitt erhärtet rasch und widersteht der Wirkung der Säure und Wärme sehr gut. Die vordere Sandsteinplatte hat in der oberen Hälfte eine Oeffnung, die zum Einfüllen des Perusalpeters dient und mit einem mit Thon zu dichtenden Steinstöpsel geschlossen werden kann. Der Steinstöpsel enthält noch eine kleine Oeffnung, durch welche, nachdem der ganze Apparat fertig zusammengestellt ist, die Schwefelsäure mittels eines Bleirohres eingelassen wird. Am unteren Theil des Gusseisencylinders ist auf der vorderen Seite eine Nase angegossen, welche eine 8 Centimeter weite Durchbohrung hat, durch die nach beendeter Umsetzung das flüssige Natriumsulfat ausfliesst; während der Operation ist die Oeffnung durch einen mit Thon gedichteten Stöpsel geschlossen. Die hintere Sandsteinplatte trägt eine Durchbohrung zur Aufnahme eines Thonrohres, durch welches das Innere des Cylinders mit den Condensationskrügen in Verbindung steht. Die nicht condensirten Gase werden noch in einen Koksthurm geleitet, wo sie einem herabfallenden Wasserregen begegnen, der die letzten Reste der Salpetersäure verdichtet und die vorhandene Untersalpetersäure bei Gegenwart von Luft in Salpetersäure umwandelt. Anstatt der Cylinder haben manche Fabriken gusseiserne Tröge, deren Seiten mit Sandsteinplatten oder Mauersteinen bekleidet und die oben ebenfalls mit einer Sandsteinplatte oder einem doppelten Gewölbe geschlossen sind; diese Form ist weniger zweckmässig, der Aufwand an Brennmaterial ist grösser und die Apparate selbst werden leichter von der Salpetersäure angefressen. Zuweilen wendet man zur Destillation der Salpetersäure Galeerenöfen an, wobei man die Salpetersäure aus gläsernen Retorten destillirt. Beabsichtigt man chemisch reine Salpetersäure darzustellen, so stellt man die zuerst bei der Destillation übergehende Portion als salzsäurehaltig bei Seite.

Der Vorgang bei der Darstellung der Salpetersäure ist: $NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4$. Das Verhältniss der Schwefelsäure zum Natriumnitrat ist nicht in allen Fabriken gleich, einige brauchen nur wenig mehr Schwefelsäure als dem Perusalpeter äquivalent ist,

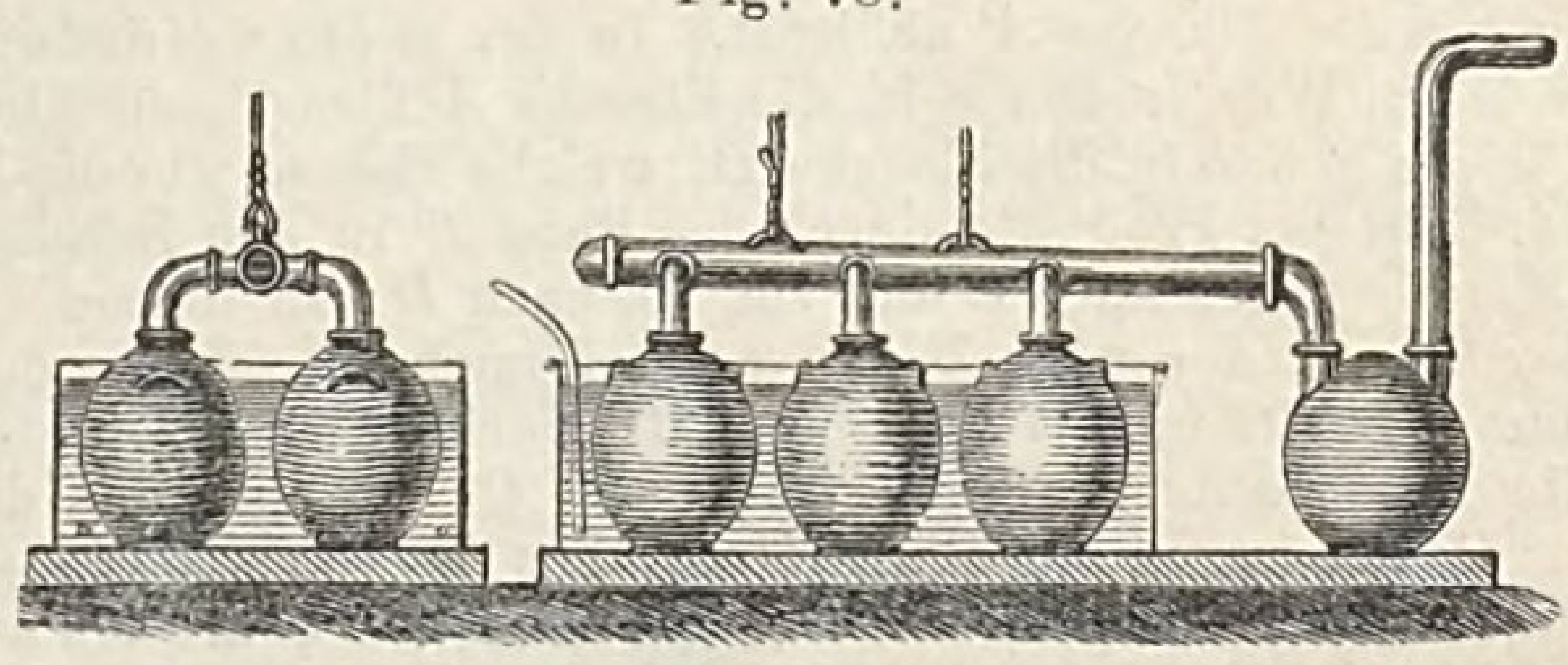
während andere auf 1 Mol. Salpeter bis zu $1^3/_4$ Mol. Schwefelsäure anwenden; in ersterem Falle ist das zurückbleibende Sulfat sehr dickflüssig und muss nach dem Erkalten in Stücken aus dem Apparat gezogen werden, während in dem zweiten Falle das gebildete Bisulfat den Schmelzpunkt des Rückstandes so erniedrigt, dass er leicht in flüssigem Zustand durch Ablassen entfernt werden kann (s. Sulfat). Die Concentration der Schwefelsäure richtet sich nach der Stärke der darzustellenden Salpetersäure, in den meisten Fällen nimmt man Schwefelsäure von 1,718 Vol.-Gew. (60° B.), wie sie durch Eindampfen in Bleipfannen erhalten wird; erfahrungsmässig schäumt alsdann die Mischung am wenigsten, so dass die Zersetzungsapparate ziemlich hoch angefüllt werden können. Die mittlere Concentration der so erhaltenen Salpetersäure schwankt nach der Menge der gebrauchten Schwefelsäure und der angewendeten Temperatur zwischen 1,38 bis 1,41 Vol.-Gew. (40 bis 42° B.). Zur Darstellung der schwächeren Säure verdünnt man sie mit Wasser, welches man gewöhnlich schon vorher in die Condensationsgefässe bringt. Für stärkere Salpetersäure muss concentrirtere Schwefelsäure angewendet werden, und für Salpetersäure von 1,50 bis 1,52 Vol.-Gew. gebraucht man getrockneten Perusalpeter und Schwefelsäure von 1,85 Vol.-Gew. (66° B.).

Das bei Anwendung von Natriumsalpeter zurückbleibende Natriumbisulfat dient entweder zur Darstellung rauchender Schwefelsäure und von Schwefelsäureanhydrid oder mit Kochsalz geglüht zur Bereitung von Sulfat und von Salzsäure.

Die auf diese Weise erhaltene Salpetersäure erscheint als farblose, durchsichtige Flüssigkeit von 1,55 spec. Gewicht und 86° Siedepunkt. An der Luft raucht sie, indem sie aus derselben Feuchtigkeit anzieht. Mit Wasser zusammengebracht, erhitzt sich die Salpetersäure und ihr Siedepunkt steigt. Eine Säure aus 100 Th. Salpetersäure (HNO_3) und 50 Th. Wasser bestehend, siedet erst bei 129°; bei weiterer Verdünnung erniedrigt sich der Siedepunkt, so dass beim Erhitzen einer verdünnten Salpetersäure über 100° zuerst Wasser mit etwas Salpetersäure übergeht, bis endlich der Siedepunkt nach und nach wieder bis auf 130° gestiegen ist, bei welcher Temperatur eine Säure von 1,35 bis 1,45 spec. Gewicht überdestillirt. Das gewöhnliche Scheidewasser hat ein spec. Gewicht von 1,19 bis 1,25.

Bleichen der Salpetersäure. Die stärkere Salpetersäure ist gewöhnlich durch Stickstofftetroxyd gelb oder roth gefärbt; wenn es sich darum handelt, eine farblose, von Untersalpetersäure vollkommen freie Salpetersäure darzustellen, unterwirft man sie dem sog. Bleichen. Zu dem Ende erhitzt man dieselbe in gläsernen Ballons oder Thongefässen, die in einem bis auf 80 bis 90° erhitzten Wasserbade stehen (Fig. 78), so lange, als noch rothe Dämpfe entweichen, welche letztere man entweder in eine Schwefelsäurekammer leitet und sie sofort verwerthet, oder sie durch ein Rohr ins Freie führt. Durch dieses Erhitzen wird zugleich die vorhandene Salzsäure in Gestalt von Chlor verflüchtigt. Zur Darstellung einer chemisch reinen Salpetersäure destillirt man am besten das vierfache Hydrat der Salpetersäure von 1,42 Vol.-Gew. (43° B.) aus Glasgefässen und fängt die zuerst übergehende Flüssigkeit so lange für sich auf, als Silberlösung darin noch eine Trübung hervorbringt; nachdem die Vorlage gewechselt ist, destillirt man bis auf einen geringen Rückstand ab. Für viele technische Anwendungen ist es wünschenswerth, eine chlorfreie Säure zu haben, während die anderen nur in sehr geringer Menge vorhandenen Verunreinigungen nicht schaden. Manche Fabriken waschen zu diesem Zweck den Perusalpeter so lange mit reinem Wasser, oder besser einer gesättigten Lösung von chlorfreiem Perusalpeter, bis alles Kochsalz entfernt ist; andere ziehen es vor, den Chlorgehalt aus der fertigen Salpetersäure zu entfernen, was durch das erwähnte Bleichen geschieht, wobei man gleichzeitig mit einer Luftpumpe einen Luftstrom durch die Säure presst.

Fig. 78.



Da die rothen Dämpfe bei der Fabrikation der Salpetersäure sich nur bei Beginn und gegen Ende der Destillation bilden, so braucht man nur fractionirt zu destilliren, um einerseits rothe Säure, andererseits weisse Säure zu erhalten, die, ohne der Bleichung zu bedürfen, sofort in den Handel gebracht werden kann. Zu dem Ende wendet man einen Hahn von Steinzeug von der in Fig. 79 (S. 180) abgebildeten Form an, dessen Rohr A mit dem Destillirapparat in Verbindung steht, während die Rohre B und B' in verschiedene zum Auffangen bestimmte Ballons münden. Der Hahn ist so gebohrt, dass man nach Belieben die Verbindung zwischen A und B', wobei B' abgeschlossen ist, oder zwischen A und B herstellen kann. Durch geeignetes Stellen des Hahnes kann man daher die rothe Säure von der weissen vollständig und kostenfrei trennen.

Der Condensationsapparat (Fig. 80) besteht aus einer Batterie von 10 Flaschen, von denen 6 unten offen sind und in Trichter endigen, so dass sie in die Mündungen gewöhnlicher Flaschen passen. Aus dem hinter dem Mauerwerk *M* liegenden Cylinder geht ein Rohr aus Steinzeug, mit welchem ein zweimal gebogenes Glasrohr *G* in Verbindung steht, das in eine der drei Mündungen der ersten Flasche *A* führt. In dieser Flasche sammelt sich das zuerst Uebergehende, das was vielleicht übersteigt, und überhaupt alle Unreinigkeiten. Die Flasche *A* ist mit einem kleinen Rohr *T* versehen (Fig. 81), so dass, wenn die Flüssigkeit in der Flasche eine Höhe von einigen Centimetern erreicht hat, der Ueberschuss durch das Rohr *T* in die gut ver-

Fig. 79.

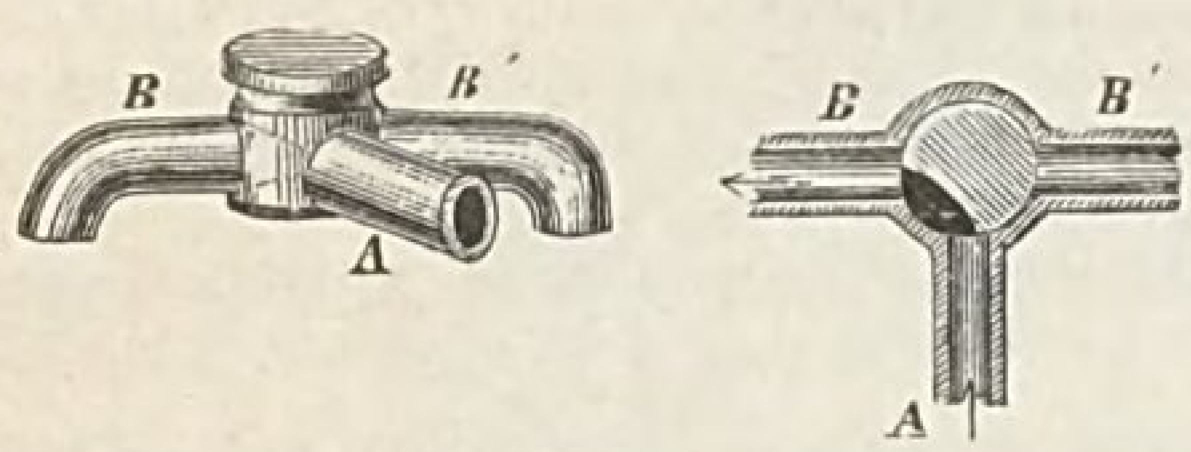


Fig. 80.

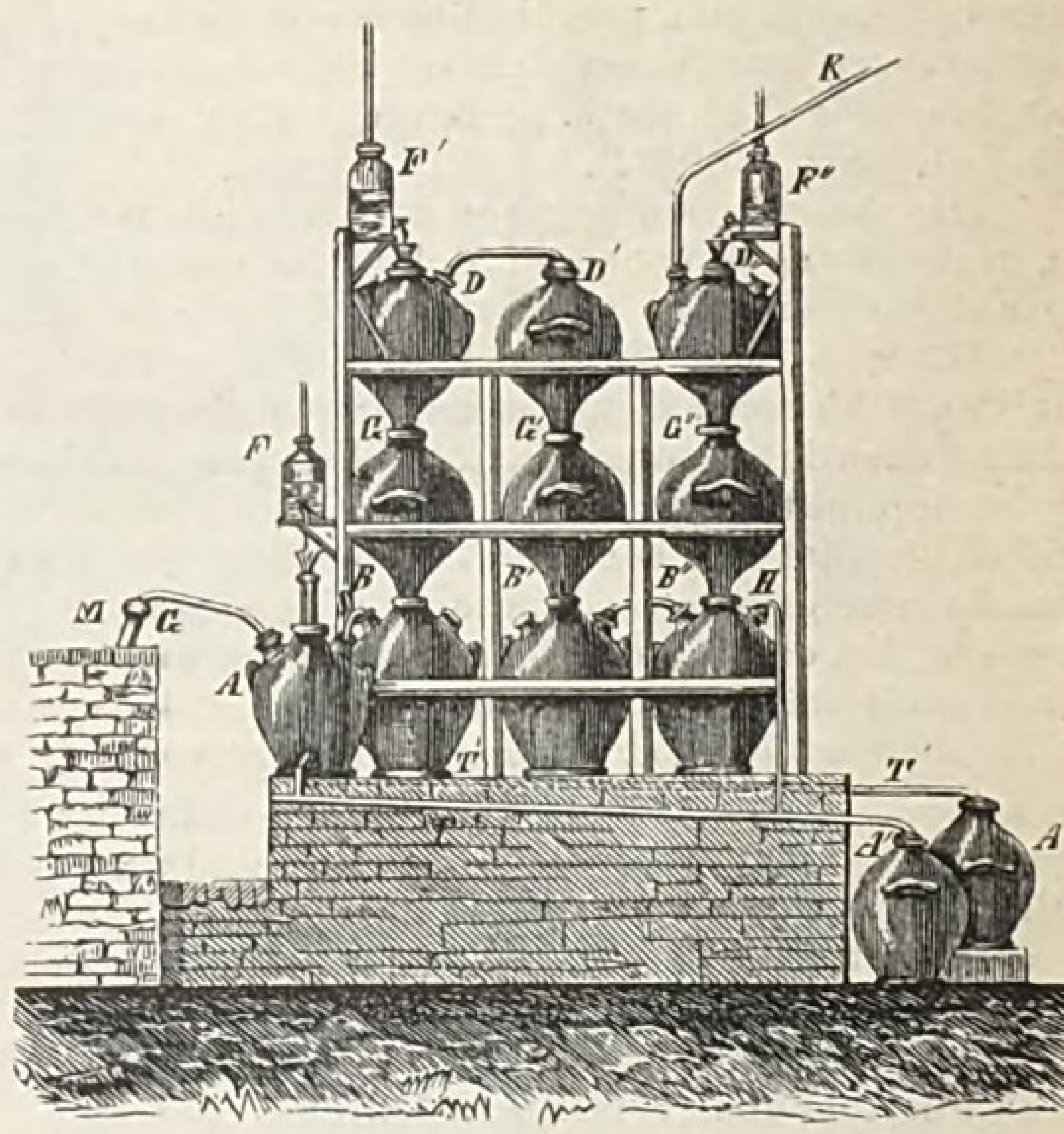
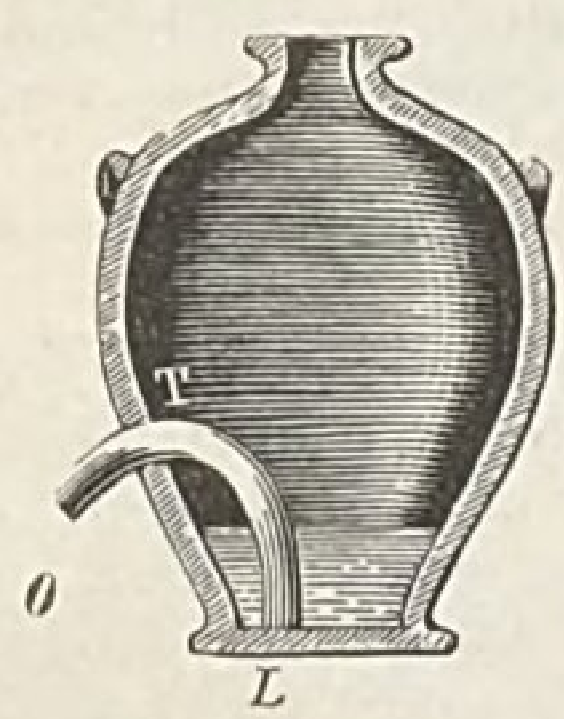


Fig. 81.



schlossene Flasche *A'* abfliesst. In der zweiten Mündung der Flasche *A* ist ein Trichter, durch welchen Wasser aus *F* in die Flasche *A* fliesst und die Condensation unterstützt. Die Säuredämpfe gehen in die Flasche *B*, welche ebenso wie die beiden Flaschen *B'* und *B''* die in ihnen verdichteten Produkte durch das Rohr *T''* in den Ballon *A''* führt. Die in *B* nicht condensirten Dämpfe gehen nach *C* und von da nach *D*; in diesen beiden Flaschen verdichtet sich ein Theil der Säure, der nach *B* und endlich nach *A''* fliesst; der nicht condensirte Rest geht nach *D'*; dann nach *C'* und endlich nach *B'*, worin die verdichteten Theile sich ansammeln. Von da gehen die Dämpfe durch die Flaschen *B''* *C''* *D''* und aus der letzten Flasche das, was noch nicht verdichtet ist, in den Rauchfang. Aus den Mariotte'schen Flaschen *F'* und *F''* fliesst Wasser zu, was im Verein mit dem Wasser aus *F* die Säure bis auf 1,31 spec. Gewicht (= 42,2 Proc. N_2O_5) verdünnt. Um jeden Druck in den Flaschen *A'* und *A''* vorzubeugen, geht ein Rohr *H* von *T''* und *T'* ab, um die nicht verdichteten Dämpfe in die Flasche *B''* zu führen, wo sie sich mit dem nicht condensirten Reste vereinigen.

Andere Methoden der Salpetersäuredarstellung.

Von den sonstigen Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure sind folgende zu erwähnen:

1) Einwirkung von Manganchlorür (Rückstände von der Chlorbereitung) auf Natriumnitrat. Wenn ein Gemenge beider Salze bis auf etwa 230° erhitzt wird, so entwickeln sich salpetrige Dämpfe ($NO_2 + O$) und es bleibt eine Oxydationsstufe des Mangans (angeblich $Mn_5O_8 = 2MnO + 3MnO_2$) zurück, welches wieder zur Chlorentwickelung dienen kann:

$$5MnCl_2 + 10NaNO_3 = Mn_5O_8 + 10NaCl + 10NO_2 + 2O.$$

Indem man das Gemenge von Untersalpetersäure und Sauerstoff in den Condensationsapparat mit Wasser zusammenbringt, verwandelt es sich in Salpetersäure; der Ueberschuss der Untersalpetersäure zersetzt sich in Salpetersäure und Stickoxyd. Wenn die in den Apparaten enthaltene Luft hinreichend ist, um die ganze Menge des letzteren wieder in Salpetersäure zu verwandeln, so wiederholt sich dieser Vorgang; wenn dagegen die Luftmenge unzureichend ist, so löst das Stickoxyd sich in der Salpetersäure auf und der Ueberschuss desselben entweicht in die Luft. Aus zahlreichen Versuchen, welche Fr. Kuhlmann unter Benutzung

von Thonretorten anstellte, hat sich ergeben, dass 100 Th. salpetersaures Natrium nach diesem Verfahren im Mittel 125 bis 126 Th. Salpetersäure von 35° liefern. Es ist dies nahezu dieselbe Ausbeute wie beim gewöhnlichen Verfahren (127 bis 128 Proc.). Es wurden auch Versuche mit anderen Chlorüren, namentlich mit Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlorzink angestellt, wobei ein entsprechender Vorgang eintrat, nämlich Salpetersäure, Chlornatrium und Kalk, Magnesia oder Zinkoxyd gebildet wurden; 2) Einwirkung gewisser Sulfate auf salpetersaure Alkalisalze. Kuhlmann hat durch viele Versuche bewiesen, dass die schwefelsauren Salze, selbst solche, welche sehr beständig sind und keineswegs die Rolle einer Säure spielen, die Zersetzung der salpetersauren Alkalisalze bewirken können. Mangansulfat zersetzt Natriumnitrat unter Bildung ähnlicher Produkte wie beim Manganchlorür. Aehnliche Reactionen finden statt mit Zinksulfat, mit Magnesiumsulfat, ja selbst mit Gyps; 3) aus Natriumnitrat und Kohle, wobei neben Soda Salpetersäure und Untersalpetersäure auftreten; letztere soll durch Behandeln mit Wasser und Luft ebenfalls zu Gute gemacht werden; 4) aus Natriumnitrat und Kieselerde (oder Thonerde). Neben der Salpetersäure tritt Natriumsilicat (oder Natriumaluminat) und Soda auf; 5) aus Baryumnitrat und Schwefelsäure (ohne Destillation). Die vom Barytweiss abgegossene Salpetersäure (von 10 bis 11° B.) kann (nach Kuhlmann) durch Kochen bis auf 25° B. gebracht werden.

Dichten der Salpetersäure.

Nach J. Kolb steht das Vol.-Gewicht einer Salpetersäure mit seinem Gehalt an concentrirter Salpetersäure in folgendem Zusammenhange:

100 Th. enthalten		Dichte		100 Th. enthalten		Dichte	
HNO_3	N_2O_5	bei 0°	bei 15°	HNO_3	N_2O_5	bei 0°	bei 15°
100,00	85,71	1,559	1,530	50,99	43,70	1,341	1,323
97,00	83,14	1,548	1,520	45,00	38,57	1,300	1,284
94,00	80,57	1,537	1,509	40,00	34,28	1,267	1,251
92,00	78,85	1,529	1,503	33,86	29,02	1,226	1,211
91,00	78,00	1,526	1,499	30,00	25,71	1,200	1,185
90,00	77,15	1,522	1,495	25,71	22,04	1,171	1,157
85,00	72,86	1,503	1,478	23,00	19,71	1,153	1,138
80,00	68,57	1,484	1,460	20,00	17,14	1,132	1,120
75,00	64,28	1,465	1,442	15,00	12,85	1,099	1,089
69,96	60,00	1,444	1,423	11,41	9,77	1,075	1,067
65,07	55,77	1,420	1,400	4,00	3,42	1,026	1,022
60,00	51,43	1,393	1,374	2,00	1,71	1,013	1,010
55,00	47,14	1,365	1,346				

Salpetersäure von 1,52 siedet bei 86°
„ „ 1,50 „ „ 99°
„ „ 1,45 „ „ 115°
„ „ 1,42 „ „ 123°
„ „ 1,40 „ „ 119°
„ „ 1,35 „ „ 117°
„ „ 1,30 „ „ 113°
„ „ 1,20 „ „ 108°
„ „ 1,15 „ „ 104°

Rauchende Salpetersäure.

Wenn man bei Darstellung der Salpetersäure auf 2 Mol. Natriumnitrat 1 Mol. Schwefelsäure verwendet, so erhält man als Destillat eine rothgelbe Flüssigkeit, aus einer gesättigten Lösung von Stickstofftetroxyd (Untersalpetersäure) in weisser rauchender Salpetersäure bestehend. Die Flüssigkeit führt den Namen rothe rauchende Salpetersäure.

Nimmt man auf 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Natriumnitrat, so destillirt bei einer Temperatur von etwa 130 bis 135° Salpetersäure (fast farblos) über. Hört das Uebergehen der Salpetersäure auf, so befindet sich in der Retorte Natriumbisulfat und die Hälfte des Natriumnitrates im unzersetzten Zustande: $2NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4 + NaNO_3$.

Erhitzt man nun den Rückstand auf eine höhere Temperatur, so entsteht neutrales Natriumsulfat und Salpetersäure, welche letztere aber sofort in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser

zerlegt wird. Die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure verdichten sich in der früher überdestillirten Salpetersäure und führen dieselbe in rothe rauchende Salpetersäure über: $2NaHSO_4 + 2NaNO_3 = 2Na_2SO_4 + 2NO_2 + H_2O + O$. Man kann demnach diese Säure darstellen, indem man Natriumbisulfat und Natriumnitrat in den angegebenen Verhältnissen mengt und erhitzt und die sich entwickelnden untersalpetersauren Dämpfe in vorgeschlagener Salpetersäure auffängt.

Die rauchende Salpetersäure ist gelbroth gefärbt, stösst an der Luft rothbraune Dämpfe aus, hat ein Vol.-Gewicht von 1,552 und erstarrt bei —49° zu einer rothbraunen Masse. Sie dient als besonders kräftiges Oxydationsmittel.

Zum Zwecke der Darstellung von rauchender Salpetersäure setzt man in neuerer Zeit bei der gewöhnlichen Darstellung der Salpetersäure einen Stoff zu, welcher zersetzend auf sie einwirkt. Früher wendete man hierzu Schwefel an, gegenwärtig Stärkemehl. Nach Brunner's Vorschrift wird ein Gemenge von 100 Th. Salpeter mit 3,5 Th. Stärke in einer Retorte mit 100 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht übergossen. Die Destillation beginnt gewöhnlich schon ohne Erwärmung. Durch schwaches Erhitzen wird sie beendigt. 100 Th. Kaliumnitrat liefern auf diese Weise ungefähr 60 Th. stark roth gefärbte rauchende Salpetersäure. Es ist anzurathen, die Retorte nur bis zu $^1/_3$ anzufüllen.

Anwendung der Salpetersäure. Die technische Anwendung der Salpetersäure beruht auf ihrer Eigenschaft, mit gewissen Stoffen zusammengebracht, in Stickoxyd, Stickstofftetroxyd und in Sauerstoff zu zerfallen; letzterer bildet entweder mit dem betreffenden Körper ein Oxyd oder oxydirt ihn zu eigenthümlichen Verbindungen, während die Untersalpetersäure bei Gegenwart organischer Verbindungen häufig in die Zusammensetzung der organischen Stoffe eintritt und sogenannte Nitroverbindungen (Nitrobenzol oder Mirbanöl, Nitrotoluol, Nitronaphtalin, Nitroglycerin, Nitromannit, Schiessbaumwolle, Martiusgelb, Pikrinsäure, Alizarinorange) bildet. Eine grosse Anzahl der Metalle löst sich in Salpetersäure, wenn dieselbe nicht zu concentrirt ist. Höchst concentrirte Salpetersäure kann mit Blei und Eisen zusammengebracht werden, ohne dass eine Zersetzung der Salpetersäure stattfindet. Eiweissähnliche Körper (Haut, Wolle, Seide, Horn, Federn) werden durch starke Salpetersäure dauernd gelb gefärbt, daher ihre Anwendung zum Gelbfärben der Seide u. dgl.; längere Zeit fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure auf die genannten Stoffe führt ihre gänzliche Zerstörung herbei. Viele stickstofffreie organische Stoffe, wie Cellulose, Stärkemehl, Saccharose u. dgl. werden durch die Einwirkung von Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure zerstört. Kurze Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure führt das Stärkemehl in Dextrin, concentrirte Salpetersäure führt es in das explosive Xyloïdin über. Die Eigenschaft der Salpetersäure, gewisse Farbstoffe, wie das Indigblau, durch Oxydation und Nitrirung zu verändern, benutzt man in der Kattundruckerei, um durch Aufdrucken von Salpetersäure auf blauem Grunde gelbe Muster zu erzeugen, ferner in der Tuchweberei zum Gelbbeizen der Sahlleisten, damit die Tuche das Aussehen von in der Wolle gefärbten Geweben annehmen, bei denen die gelben Leisten angewebt sind. In der Hutfabrikation verwendet man eine Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure, um die glatten Haare zum Verfilzen geeignet zu machen. Ein Hauptverbrauch der Salpetersäure ist der zur Fabrikation der Schwefelsäure; sie findet ferner in der Metallverarbeitung mannichfache Anwendung, so u. A. um Stahl und Kupfer zu ätzen, zum Gelbbrennen des Messings und der Bronze, zum Färben des Goldes, zur Bereitung der unter dem Namen Rouille zum Schwarzfärben der Seide angewendeten Eisenbeize (in Lyon allein verbraucht man von dieser Beize täglich gegen 10 Tonnen), in der Theerfarbenindustrie (s. d.) zur Darstellung der Schiessbaumwolle, zur Fabrikation des Silbernitrates (bei der Ausbreitung der Photographie ein wichtiger Gebrauch der Salpetersäure), der Arsensäure (für die Fuchsinbereitung), des Knallquecksilbers, des Nitroglycerins u. s. w.

Sprengstoffe.

a) *Das Schiesspulver und Feuerwerkerei.*

Schiesspulver. Allgemeines. Das gewöhnliche Schiesspulver ist ein gekörntes Gemenge von Kaliumsalpeter, Schwefel und Kohle in bestimmten Verhältnissen. Bei einer Temperatur von etwa 300° und bei der Berührung mit glühenden oder brennenden Körpern oder endlich durch Reibung und Schlag entzündet es sich. Jedes Pulverkorn verbrennt von der Oberfläche aus nach innen zu; je grösser daher dasselbe im Verhältnisse zum Inhalte ist, je kleiner, je eckiger die Körner sind, in desto kürzerer

Zeit wird sich die Kraftentwickelung zusammendrängen, während ein grobes und rundes Korn nur nach und nach die höchste Spannung der Pulvergase erreichen lässt.

Fabrikation des Schiesspulvers. Die zur Pulverfabrikation[1]) dienenden Materialien müssen möglichst rein sein, der Salpeter darf keine Chloride, der Schwefel keine Schwefligsäure enthalten; man wendet deshalb nie Schwefelblumen, sondern stets Stangenschwefel an. Die grösste Aufmerksamkeit ist auf die Wahl der Kohle zu verwenden. Im Allgemeinen lässt sich behaupten, dass diejenige Kohle zur Schiesspulverbereitung am tauglichsten ist, welche am leichtesten sich entzündet, am schnellsten verbrennt und dabei die geringste Menge Asche hinterlässt. Zur Darstellung der Pulverkohle verwendet man Pflanzen, die eine vorzüglich ausgebildete Bastfaser besitzen, wie Flachs und Hanf. Von Bäumen wählt man mehrjährige Zweige, deren Durchmesser ungefähr 5 bis 9 Centim. beträgt. In dem grössten Theile von Deutschland, Frankreich und Belgien verkohlt man hauptsächlich Faulbaumholz *(Prunus Padus)*, aber auch Holz der Pappel, Linde, Weisserle, Weide, Rosskastanie, in England schwarze Corneliuskirsche und Erle, in Italien nur Hanf, in Spanien Hanf, Flachs, Weinreben, Weiden, Oleander und Taxus, in Oesterreich Faulbaum, Haselstrauch oder Erle; die Kohle dieser Pflanzen eignet sich, wegen ihrer leichten Zerreiblichkeit, am besten zur Pulverfabrikation. Alle die genannten Substanzen geben bei der Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf ungefähr 35 bis 40 Proc. Kohle. Wenn bei der Verkohlung des Holzes die möglichst niedrige Temperatur angewendet worden ist, so erhält man eine röthlichbraune, glatte, mit vielen Querrissen versehene Kohle, die Rothkohle *(charbon roux)*. Die durch Erhitzen in Cylindern gewonnene Kohle bezeichnet man ziemlich unpassend, zum Unterschied von anderer, durch Verkohlen von Holz in Gruben erhalten, mit dem Namen destillirte Kohle.

Die Mischungsverhältnisse für Kriegspulver sind beispielsweise in den nachbenannten Ländern:

	Deutsches Reich	Russland	England	Frankreich
Salpeter	74	75	75	75
Schwefel	10	10	10	12,5
Kohle	16	15	15	12,5

Für Chassepot-Pulver ist in Frankreich seit 1866 ein Satz aus Salpeter 74, Schwefel 10,5, Kohle 15,5 eingeführt.

Die mechanische Bereitung des Schiesspulvers zerfällt in:

1) das Pulverisiren der Materialien; 2) das Mischen derselben; 3) das Anfeuchten des Pulversatzes; 4) das Dichten desselben; 5) das Körnen und Sortiren des Pulvers; 6) das Poliren desselben; 7) das Trocknen; 8) das Ausstäuben und 9) das Verpacken des Pulvers.

Das Zerkleinern der Kohle und des Schwefels mit Hülfe der Pulverisirtrommeln (Brechtrommeln) wurde zuerst Ende des vorigen Jahrhunderts in Folge des ausserordentlichen Bedarfs an Schiesspulver durch die französischen Revolutionskriege angewendet. Es eignet sich dieses Verfahren (Revolutionsverfahren) sehr gut zum Pulverisiren der Pulverbestandtheile, indem es bequem ist, und keinen Staub erzeugt. Die dazu angewendeten Trommeln bestehen aus zwei starken Holzscheiben, welche durch Bretter zu einem hohlen Cylinder verbunden sind. Im Innern befinden sich vorspringende Leisten, durch welche die herabfallenden Kugeln aufgehalten werden. Die Trommel ist inwendig mit Leder überzogen. Man bringt die zu pulverisirende Substanz mit einer gewissen Anzahl bronzener Kugeln von 8 Millimeter Durchmesser in die Trommel, die auf einer Axe ruht und um dieselbe drehbar ist. Die Zerkleinerung durch Walzmühlen (Kollermühlen) mit senkrecht auf einem Bodensteine umlaufenden schweren Walzen ist gegenwärtig sehr gebräuchlich. Die Zerkleinerung durch Stampfmühlen (die

1) J. 1878. 444; 1880. 372; 1882. 407, 414 u. 416; 1883. 387; 1884. 375; Upmann: Das Schiesspulver (Braunschweig 1874).

erste derselben wurde 1435 von Harscher in Nürnberg errichtet) geschieht gegenwärtig nur noch in kleineren Fabriken.

2. u. 3. Das Mengen der gepulverten Stoffe geht in den Mengtrommeln vor sich, welche sich von den Pulverisirtrommeln dadurch unterscheiden, dass sie aus Leder bestehen. In den Fabriken, in denen man Kollermühlen oder Stampfmühlen anwendet, schliesst sich das Mengen sofort an das Pulverisiren an, wobei der Satz mit 1 bis 2 Proc. Wasser befeuchtet wird.

4. Wenn in den Stampfmühlen das Verdichten mit dem Mengen zusammenfällt, so ist bei Anwendung von Trommeln und Walzmühlen eine besondere Operation, das Dichten des Satzes, nothwendig. In den französischen und deutschen Pulvermühlen geschieht die Verdichtung durch Zusammenpressen des Satzes zwischen zwei Walzen von 0,5 Meter Durchmesser, von welchen die untere von Holz, die obere von Bronze ist. Zwischen beiden Walzen bewegt sich ein Tuch ohne Ende, auf welches an der einen Seite der befeuchtete Satz gelegt wird. Auf der andern Seite kommt derselbe als Pulverkuchen von 1 bis 2 Centimeter Dicke und dem Ansehen und fast der Härte des Thonschiefers heraus. Neuerdings geschieht das Verdichten des Pulversatzes durch hydraulische Pressen. In Waltham-Abbey geschieht dies in einer beiderseits mit Holz bekleideten Metallkiste, deren Seiten beweglich sind, durch Aufschichten des Satzes zwischen Brettereinlagen. In Dartfort legt man auf die Presse eine mit Leinwand bedeckte Bronzeplatte und wirft den feuchten Satz mit einer Bronzeschaufel einfach darauf, wobei man ihn so weit andrückt und die Seiten glatt streicht, dass die Schicht zusammenhält; auf die erste Schicht folgt eine zweite u. s. f.

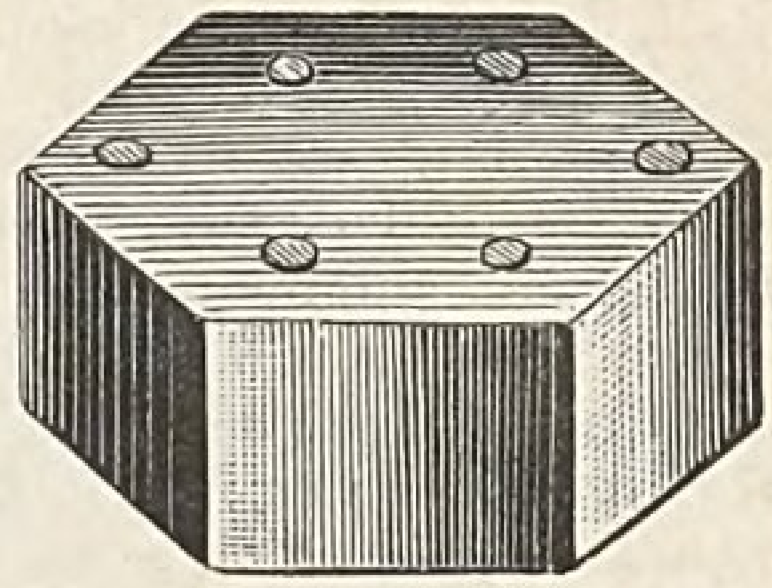
5. Das Körnen des Pulverkuchens in Sieben geschieht auf folgende Weise: Die Siebe selbst bestehen aus runden hölzernen Rahmen, zwischen welchen mit Löchern versehenes Pergament eingespannt ist. Man unterscheidet die Siebe je nach der Grösse ihrer Löcher und dem Zwecke, wozu sie gebraucht werden, als Schrotsiebe, welche zum Zerbröckeln oder Schroten des verdichteten Pulverkuchens dienen; es wird ein Läufer (eine linsenförmige Scheibe) aus hartem Holz (Guajakholz, Vogelbeer- oder Eichenholz) auf das Sieb gelegt und letzteres und der Läufer durch Schütteln bewegt. Durch die zweite Art der Siebe, das Kornsieb, wird dem geschroteten Pulver die erforderliche Grösse des Kornes ertheilt; durch die dritte Art endlich, das Sortir- oder Staubsieb, werden die gleich grossen Körner von den übrigen und der Staub von dem gekörnten Pulver gesondert.

In England erfolgt das Körnen wohl überall mit Walzen-Körnmaschinen. In Waltham-Abbey gibt es deren zwei Gattungen; die eine ist im Wesentlichen eine Reihe von mit Stacheln versehenen Walzenpaaren, welchen das Körngut durch ein mit breiten, aber niedrigen Aufnahmhölzern versehenes Tuch ohne Ende zugeführt wird. Die Körnmaschine für das Pebble-Pulver, welche die Aufgabe hat, ziemlich regelmässige Würfel zu erzeugen, besteht aus zwei rechtwinklig zu einander stehenden, mit Messern besetzten Walzenpaaren. Das erste bricht lange Streifen ab, wirft sie auf ein Tuch, von wo sie durch an zwei endlosen Gurten befestigte Lineale auf ein unterhalb rechtwinklig rollendes endloses Tuch geworfen werden, das sie dem zweiten Walzenpaare nunmehr der Länge nach zuführt, wo sie zu Würfeln gebrochen werden. In Dartford ist die Körnmaschine gleichfalls eine Reihe von Walzenpaaren, von denen das erste gezahnt ist. Stets ist eine Walze fest, die zweite wird durch ein Gegengewicht angedrückt. Die Zuführung geschieht durch ein geneigtes Brett, welches mittels Excenter in rüttelnde Bewegung versetzt wird, wie gewisse alte Kohlenrätter. Das Quetschgut fällt auf ein Sieb, von wo die zu grossen Körner zurückgeführt werden. In Waltham-Abbey sortirt die Körnmaschine selbst, indem sich unter jedem Walzenpaare ein geneigtes Sieb befindet, von welchem die zu grossen Körner den nächsten Walzen

zufallen. In Dartfort ist eine besondere Siebvorrichtung vorhanden; sie ist eine im Viereck gebogene Rinne mit stetigem Gefälle, deren Boden mit Drahtgitter von viererlei Maschenweite belegt und deren jede Seite mit einem Sacke verbunden ist, in welchen die verschiedenen Korngrössen fallen.

Für schwere Geschütze hat man seit dem nordamerikanischen Secessionskriege die gepressten Pulversorten, namentlich das prismatische Pulver eingeführt. Dieses Pulver, zuerst 1861 in Nordamerika dargestellt und für Russland in der Pulverfabrik von Otka bei St. Petersburg fabricirt, ist nichts anderes als gewöhnliches Pulver, welches, nach Entfernung des Mehlpulvers, in sechseckigen Formen comprimirt worden ist. Jede dieser Formen enthält sechs senkrecht durchgehende kleine Cylinder; das comprimirte Korn hat danach die Gestalt eines glatten sechsseitigen, von sechs Röhren durchbohrten Prisma's (Fig. 82). Tritt die Entzündung ein, so entzündet sich das Korn sowohl von aussen als auch im Innern durch die Kanäle, verbrennt aber langsamer als feingekörntes Pulver und ertheilt dem Geschoss eine grössere Geschwindigkeit.

Fig. 82.



Das deutsche Reich und Russland haben für die Geschütze ihrer Marine- und Küstenartillerie das prismatische Pulver ausschliesslich angenommen.

6. Das Poliren des gekörnten Pulvers hat zum Zweck, nicht nur die Körner von allem Staub zu befreien, sondern deren Oberfläche zu glätten. Zu diesem Behufe bringt man das gekörnte Pulver in eine Trommel, und lässt diese, natürlich ohne Kugel und Leisten, einige Stunden sich langsam um ihre Axe drehen.

7. In kleinen Pulvermühlen setzt man das Pulver, in dünne Schichten ausgebreitet, zum Trocknen der Luft oder Sonnenwärme aus, auch bedient man sich daselbst eines in der Mitte des Trockenraumes stehenden Ofens, welcher im Zimmer selbst geheizt wird, während das Pulver auf Horden an den Wänden ausgebreitet liegt. In grösseren Pulverwerken sind die Trockenräume mit Dampfheizung versehen. Das Trocknen darf nur langsam geschehen.

8. In einigen Fabriken wird das Pulver nach beendigter Trocknung in der erwähnten Trommel nochmals eine kurze Zeit polirt. In anderen und zwar in den meisten Fabriken lässt man das zweite Poliren weg und beschliesst mit dem Ausstäuben die Fabrikation des Pulvers. Dieses geht in schräg aufgehängten Säcken oder Schläuchen von Zwillich vor sich, welche durch eine einfache Vorrichtung in rüttelnde Bewegung versetzt werden, wodurch der Staub durch die keinen Oeffnungen des Zwillichs geht, das Pulver aber in einen Kasten fällt. Der Abgang beim Ausstäuben beträgt ungefähr 0,143 Proc. vom Gewichte des angewendeten Pulvers, er ist reicher an Kohle als das Schiesspulver und darf daher nicht zu neuem Satze hinzugegeben werden.

9. Das Verpacken des Pulvers geschieht in den deutschen Staatsfabriken in der Weise, dass man das Pulver zuerst in einen Sack schüttet und diesen dann in die hölzerne Pulvertonne hineinsetzt. Die Tonnen mit Gewehrpulver haben auf dem Boden eine gelbe, die mit Geschützpulver eine rothe Etikette. Beim Verpacken des prismatischen Pulvers fällt der Sack weg und an die Stelle der Tonne tritt ein Kasten, welcher 50 Kilogrm. Prismen fasst. Das für die Marine bestimmte Pulver wird in hermetisch verschlossenen kupfernen Kisten transportirt. Nach dem Verpacken wird das Pulver in die Magazine gelagert. —

Eigenschaften des Pulvers. Ein gutes Pulver muss, ausser der zweckmässigen Zusammensetzung, gewisse physikalische Eigenschaften haben, aus welchen man einen Schluss auf seine Güte ziehen kann. Diese Eigenschaften sind folgende: 1) Es muss schieferfarbig (blaugrauschwarz) sein; eine blos bläulichschwarze Farbe deutet auf ein grosses Verhältniss an Kohle, eine zu schwarze Farbe auf vorhandene Feuchtigkeit. Wurde bei der Fabrikation anstatt der schwarzen Kohle Röstkohle *(charbon roux)* angewendet, so hat das Pulver eine bräunlich-schwarze Farbe; 2) es darf nicht glänzend polirt sein; einzelne schimmernde Punkte auf der Oberfläche deuten auf Salpeter, der sich dort durch Krystallisation ausgeschieden hat; 3) die Körner müssen nahezu gleiche Grösse haben, wenn das Pulver nicht absichtlich ein Gemenge von zweierlei Sorten ist; 4) die Körner müssen beim Drücken in der Hand gleichsam knirschen; sie müssen

so fest sein, dass sie sich mit den Fingern in der flachen Hand nicht leicht zerreiben lassen; 5) die Körner müssen nach dem Zerdrücken einen unfühlbaren Staub bilden; scharfe Theile, die durch das Gefühl darin unterschieden werden, deuten auf nicht hinlänglich fein gepulverten Schwefel; 6) das Pulver darf nicht abfärben, wenn man es über den Handrücken oder über Papier rollen lässt, sonst enthält es Mehlpulver oder zu viel Feuchtigkeit; 7) ein kleines Häufchen Pulver auf weissem Papier entzündet, muss schnell verbrennen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und ohne das Papier zu entzünden; schwarze Flecken deuten auf zu viel oder schlecht gemengte Kohle; sieht man nach dem Abbrennen des Pulvers auf dem Papier gelbe Streifen, so ist dasselbe mit dem Schwefel der Fall; bleiben kleine Körner zurück, so ist das Pulver nicht gut gemengt; lassen sich diese Körner nicht weiter entzünden, so enthält es unreinen Salpeter, ein Fall, der gegenwärtig kaum noch vorkommt; brennt das Pulver endlich Löcher in das Papier, so ist es feucht oder von sehr untergeordneter Qualität. Das spec. Gewicht des Pulvers schwankt von 1,56 bis 1,87.

Das Pulver kann über 14 Proc. Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen. Hat es nicht mehr als 5 Proc. aufgenommen, so erhält es durch das Trocknen seine frühere Wirksamkeit wieder; enthält es aber mehr Feuchtigkeit, so verliert es die Eigenschaft, rasch zu verbrennen, und beim Trocknen überziehen sich die einzelnen Körner mit einer Salpeterkruste, wodurch die gleichförmige Mischung und folglich auch die Wirksamkeit des Pulvers leidet. Selbst gutes, anscheinend trockenes Pulver enthält wenigstens 2 Proc. Wasser. In Bezug auf die Entzündlichkeit des Schiesspulvers durch Schlag und Stoss hat man gefunden, dass am leichtesten durch den Schlag von Eisen auf Eisen, von Eisen auf Messing, von Messing auf Messing eine Entzündung vor sich gehe, minder leicht von Blei auf Blei, von Blei auf Holz, am wenigsten leicht von Kupfer auf Kupfer oder von Kupfer auf Bronze. Wird trockenes Pulver schnell einer Temperatur von 300° ausgesetzt, so verpufft es. Ganz dasselbe geht vor sich, wenn auch nur an einem kleinen Theile des Pulvers die nöthige Temperaturerhöhung bewirkt wird, wie es der Fall ist bei der Berührung mit der Lunte oder dem glühenden Stahlstückchen des Feuerstahls oder endlich der Flamme des explodirenden Knallquecksilbers. Es wird als ausgemacht angesehen, dass unter den Pulverbestandtheilen die Kohle zuerst Feuer fängt und darauf die Entzündung auf die übrigen Materialien überträgt. Was die zuerst von Hearder beobachtete Nichtentzündlichkeit des Pulvers unter dem Recipienten einer Luftpumpe durch einen glühend gemachten Platindraht betrifft, so hat v. Schrötter gefunden, dass Schiesspulver, welches sich im Vacuum der Luftpumpe befindet, mit der Spirituslampe rasch erhitzt, immer explodirt. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte F. A. Abel in Woolwich.

Zusammensetzung des Schiesspulvers.

Das Schiesspulver besteht ziemlich genau aus je 2 Mol. Kaliumnitrat, 1 Mol. Schwefel und 3 Mol. Kohle, demnach in 100 Th. aus:

74,84 Salpeter,
11,84 Schwefel,
13,32 Kohle.

Mit dieser Zusammensetzung stimmt annähernd die der besten Militair- und Jagdpulver überein.

Produkte der Verbrennung.

Bunsen und Schischkoff fanden (1857) ein Jagd- und Scheibenpulver zusammengesetzt aus:

Salpeter		78,99
Schwefel		9,84
Kohle	Kohlenstoff	7,69
	Wasserstoff	0,41
	Sauerstoff	3,07
	Asche	Spuren
		100,00

	Der Pulverrückstand bestand aus	Der Rauch
Kaliumsulfat	56,62	65,29
Kaliumcarbonat	27,02	23,48
Kaliumthiosulfat	7,57	4,90
Schwefelkalium	1,06	—
Kaliumhydroxyd	1,26	1,33
Schwefelcyankalium	0,86	0,55
Salpeter	5,19	3,48
Kohle	0,97	1,86
Ammoncarbonat	Spuren	0,11
Schwefel	Spuren	—

Die gasförmigen Verbrennungsprodukte zeigen folgende Zusammensetzung in 100 Raumtheilen:

Kohlensäure	52,67
Stickstoff	41,12
Kohlenoxyd	3,88
Wasserstoff	1,21
Schwefelwasserstoff	0,60
Sauerstoff	0,52
Stickoxydul	—
	100,00

Die Umsetzung, welche das Schiesspulver beim Abbrennen erleidet, lässt sich nach Bunsen und Schischkoff durch folgendes Schema ausdrücken:

1 Grm. Pulver	Salpeter		0,789	gibt verbrannt
	Schwefel		0,098	
	Kohle	C	0,076	
		H	0,004	
		O	0,030	

		Grm.		Kubikcentim.
Rückstand 0,680	K_2SO_4	0,422		
	K_2CO_3	0,126		
	$K_2S_2O_3$	0,032		
	K_2S	0,021		
	KCNS	0,003		
	KNO_3	0,037		
	C	0,007		
	S	0,001		
	$(NH_4)_2CO_3 + 2(NH_4HCO_3)$	0,028		
Gase 0,314	N	0,099	=	79,40
	CO_2	0,201	=	101,71
	CO	0,009	=	7,49
	H	0,0002	=	2,34
	SH_2	0,0018	=	1,16
	O	0,0014	=	1,00
0,994				193,10

Bei verschiedenem Druck bilden sich indessen verschiedene Verbrennungsprodukte, wie die Versuche von Craig, N. Fedorow, Linck (1859), Karolyi (1863), Nobel und Abel (1874 bis 1879) und von Berthelot (1871) gezeigt haben.

Nach Versuchen von Debus lässt sich die mittlere Zusammensetzung der Pulver von Waltham-Abbey durch $16KNO_3 + 21{,}18C + 6{,}63S$ darstellen; ein so zusammengesetztes Pulver verbrennt im Noble-Abel'schen Apparat (dicht verschlossener stählerner Cylinder) nach der Gleichung (2): $16KNO_3 + 21C = 5S + 5K_2CO_3 + K_2SO_4 + 2K_2S_2 + 13CO_2 + 3CO + 8N_2$. Der Rest des Schwefels, 1,63 At., verbindet sich theilweise mit Wasserstoff der Kohle, theilweise mit dem Eisen des Apparates. Die üblichen Jagd- und Militärpulver enthalten auf 16 Mol. Salpeter von 13 bis 22 At. Kohlenstoff und von 6 bis 8,4 At. Schwefel. Ein aus Salpeter, reinem Kohlenstoff und Schwefel zusammengesetztes Pulver liefert nach vollendeter Verwandlung kohlensaures Kali, schwefelsaures Kali, Zweifach-Schwefelkalium, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff als Verbrennungsprodukte. Eine Erhöhung des Drucks während der Verbrennung scheint die Menge des Kohlenoxyds zu verringern und damit, nach Gleichung (8) die Menge des kohlensauren Kalis, Zweifach-Schwefelkaliums und Kohlensäure zu vergrössern, die aber des schwefelsauren Kalis zu vermindern. Diese Schwankungen in den Verbrennungsprodukten sind jedoch unbedeutend. Einer Abnahme von 0,5 Mol. CO entspricht eine solche von 0,143 des schwefelsauren und eine Zunahme von 0,071 Mol. des kohlensauren Kalis, sowie eine Vermehrung des K_2S_2 um 0,071 und der Kohlensäure um 0,428 Mol. Diese Schwankungen werden wahrscheinlich nicht durch erhöhten Druck, sondern durch die damit verbundene langsamere Abkühlung veranlasst.

Die Pulververbrennung besteht aus zwei verschiedenen, nacheinander stattfindenden Processen: a) einem Oxydationsprocess, während dessen schwefelsaures Kali, kohlensaures Kali, Kohlensäure und Stickstoff, vielleicht auch ein Theil des Kohlenoxyds, aber kein Schwefelkalium gebildet werden; b) einem Reductionsprocess, während dessen frei gebliebener Kohlenstoff reducirend auf das im Anfange der Verbrennung gebildete schwefelsaure Kali und freier Schwefel zersetzend auf das kohlensaure Kali einwirkt. Das Zweifach-Schwefelkalium wird während dieses zweiten Abschnittes der Verbrennung gebildet. Der erste Theil der Verbrennung, die eigentliche

Explosion des Pulvers, findet selbst bei Schiesspulvern von sehr verschiedener Zusammensetzung, nach der Gleichung (3):

$$10KNO_3 + 8C + 3S = 2K_2CO_3 + 3K_2SO_4 + 6CO_2 + 5N_2$$

statt, da es jedoch wahrscheinlich ist, dass sich zugleich Kohlenoxyd bildet, so wird man wohl richtiger den Vorgang durch (4):

$$16KNO_3 + 13C + 5S = 3K_2CO_3 + 5K_2SO_4 + 9CO_2 + CO + 8N_2$$

darstellen. Die Pulverbestandtheile und Verbrennungsprodukte stehen nach Gleichung 4 nahe in denselben Verhältnissen, wie nach Gleichung 3.

Das Verhältniss des Sauerstoffs im kohlensauren zu dem im schwefelsauren Kali und der Kohlensäure, wie es nach Gleichung 3 besteht, ist das einfachste Sauerstoffverhältniss, welches durch Verbrennung einer Mischung von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel zu schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, Kohlensäure und Stickstoff gebildet werden kann. Die Gleichung 3 stellt somit die möglich einfachste Vertheilung des Sauerstoffes des zersetzten Salpeters auf die genannten Verbrennungsprodukte dar. Da nun die molekularen Verhältnisse der Verbrennungsprodukte nach Gleichung 4 denen nach Gleichung 3 sehr nahe liegen, so folgt, dass das Sauerstoffverhältniss der Verbrennungsprodukte nach Gleichung 4 dem möglich einfachsten nahe entspricht. Erfolgt die Verbrennung nach Gleichung 4, also ohne Bildung von Schwefelkalium, so ist die Wärmeentwicklung die möglich grösste, welche eine Mischung von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel unter der Bedingung hervorbringen kann, dass die Bildungswärmen von Kohlensäure, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali im möglichst einfachen Verhältniss zu einander stehen. Das Verhältniss der Bildungswärmen ist:

$$3K_2CO_3 : 5K_2SO_4 : 9CO_2 = 1 : 2{,}05 : 1{,}4.$$

Die erwähnten Beziehungen der Wärmeentwickelung und Sauerstoffvertheilung bedingen vielleicht die grössere Brennbarkeit der Mischung: $16KNO_3 + 13C + 5S$ und veranlassen so, dass die Bestandtheile von Pulversorten sehr verschiedener Zusammensetzung im ersten Stadium im Verhältniss dieser Mischung, nach Gleichung 4 verbrennen. Die gebräuchlichen Pulversorten enthalten aber mehr Kohlenstoff und Schwefel als Gleichung 4 verlangt. Dieser Mehrbetrag an Kohlenstoff und Schwefel bleibt am Ende des ersten Aktes der Verbrennung übrig. Der Kohlenstoff wirkt nun auf das schwefelsaure Kali nach der Gleichung:

$$4K_2SO_4 + 7C = 2K_2CO_3 + 2K_2S_2 + 3CO \qquad (6)$$

der Schwefel auf das kohlensaure Kali nach:

$$4K_2CO_3 + 7S = K_2SO_4 + 3K_2S_2 + 4CO_2 \qquad (5)$$

und beide vereinigt bilden das zweite Stadium der Pulververbrennung. Diese Reactionen sind endothermische, Wärme wird nicht entwickelt, sondern verbraucht, sie sind nicht explosiver Natur, sondern verlaufen verhältnissmässig langsam, so dass sie in der Praxis wohl selten zum Abschluss kommen.

Eine Mischung von: $16KNO_3 + 8C + 8S$ entwickelt von allen möglichen Mischungen, welche 16 Mol. Salpeter enthalten und gerade auf zu K_2C_3O, K_2SO_4, K_2S_2, CO_2 und N_2, oder nur zu drei oder vier von diesen Produkten verbrennen können, die grösste Wärme- und kleinste Gasmenge, sowie eine Mischung von $16KNO_3 + 24C + 16S$ die grösste Gas- und kleinste Wärmemenge.

Das Produkt der Gas- und Wärmemengen lässt sich als Maass für die Leistungsfähigkeit oder Arbeit bei Vergleichung verschiedener Pulversorten benutzen. Von allen Mischungen von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel, welche verbrennen können, entwickeln die, welche der Menge und Zusammensetzung nach durch $16KNO_3 + 8C + 8S$ gegeben wird, die kleinste und die durch $16KNO_3 + 24C + 16S$ dargestellte die gröste Leistungsfähigkeit oder Arbeit, bei vollständiger Verbrennung. Wenn man gleiche Gewichte verschiedener Pulvermischungen vergleicht, hat eine Vermehrung des Schwefels über 8 Atome auf 16 Mol. Salpeter und 16 bis 24 At. Kohlenstoff entweder keine, oder eine nur unerhebliche Vermehrung der Leistungsfähigkeit zur Folge. Ein Pulver mit 8 Atomen Schwefel kann aber nicht mehr als 22 Atome Kohlenstoff enthalten; eine Mischung also, welche 16 Mol. Salpeter, 22 Atome Kohlenstoff und 8 Atome Schwefel enthält, entwickelt nahe dieselbe Wirkung, wie eine aus $16KNO_3 + 24C + 16S$ bestehende. Wäre also die Aufgabe gestellt: ein Pulver herzustellen, welches bei möglichst kleinem Kohlenstoff- und Schwefelgehalt mit nahe der grössten Leistungsfähigkeit ausgerüstet ist, so würde man die Mischung: $16KNO_3 + 22C + 8S$ wählen. Die Militärpulver der meisten Nationen enthalten: $16KNO_3 + 21{,}2C + 6{,}6S$. Das Schiesspulver enthält jedoch keinen reinen Kohlenstoff, sondern neben diesem noch Wasserstoff und Sauerstoff in der Holzkohle. Der Sauerstoff wird mit einem Theil des Wasserstoffs als Wasser ausgeschieden, der Rest des Wasserstoffs aber gibt zur Entstehung von Ammoniak, Grubengas und Schwefelwasserstoff Veranlassung. Diese Nebenprodukte, welche nur 1 bis 2 Proc. vom verbrannten Pulver betragen, und mit der Explosion in keinem direkten Zusammenhang stehen, dürfen mithin unberücksichtigt bleiben.

Das gewöhnliche Schiesspulver ist durch keine andere bekannte Substanz zu ersetzen, da andere ähnliche Stoffe, wie Knallquecksilber, Kaliumpikrat u. s. w., zu schnell und brisant explodiren und das Geschütz unfehlbar zertrümmern, andere Stoffe, wie die Schiessbaumwolle, unter den Zersetzungsprodukten Wasser und Salpetrigsäure erzeugen, die auf die Wände des Geschützes und auf den nachfolgenden Schuss von grossem Einfluss sind. Bezüglich der grossen Anzahl sonstiger vorgeschlagener Sprengpulver ist auf den Jahresbericht zu verweisen.

Pulverprobe. Um die Kraft des Schiesspulvers zu messen, die bei gleichen Bestandtheilen von der mechanischen Bearbeitung abhängig ist, bedient man sich der Probemörser, der Stangenprobe, der Hebelprobe, der Pendelprobe, des Chronoskops, der Bleiprobe u. s. w. [1]).

Feuerwerkerei. Unter Feuerwerksätze versteht man in der Kriegs- und in der Lustfeuerwerkerei gewisse Mischungen von brennbaren Stoffen, wie Kohle, Schwefel u. s. w. mit Sauerstoff abgebenden, d. h. die Verbrennung unterhaltenden Körpern, von welchen letzteren hauptsächlich der Salpeter und das Kaliumchlorat in Anwendung kommen. Diese Mischungen sollen je nach dem Zwecke, den sie zu erfüllen haben, unter grösserer oder geringerer Gas-, Licht- und Wärmeentwickelung bald schneller, bald minder schnell verbrennen. Je nach ihrer Bestimmung nennt man diese Mischungen Brandsätze, Zündsätze, Leuchtsätze u. s. w.

Das Princip, das bei der Anfertigung von Feuerwerkssätzen befolgt werden soll, ist, dass man von den Materialien keinen Ueberschuss weder der brennbaren Körper, noch der Verbrennungsunterhalter, und von den zur Verbrennung nichts beitragenden fremden, jedoch unvermeidlichen Substanzen, wie z. B. von den die pulverförmigen Sätze zusammenhaltenden Bindemitteln, nur die unumgänglich nothwendige Menge anwende. Es lässt sich theoretisch sehr leicht ermitteln, in welchem Gewichtsverhältniss die brennbaren Stoffe und die Verbrennungsunterhalter unter einander zu mischen seien. So wäre es z. B. bei der Mischung von Salpeter und Schwefel behufs eines Feuerwerksatzes unzweckmässig, auf 2 Mol. Salpeter 1 Mol. Schwefel (1), oder auf 2 Mol. Salpeter 4 Mol. Schwefel (2) anzuwenden; im letzteren Falle hätte man zu viel des brennbaren Körpers, im ersteren Falle zu viel des Verbrennungsunterhalters angewendet:

(1) S kann aus $2KNO_3$ höchstens 4O aufnehmen, daher bleiben 2O unbenutzt,

(2) 4S und $2KNO_3$ geben entweder K_2S und $2SO_3$ oder ein Gemenge von K_2SO_4, K_2S und SO_2; in beiden Fällen ist Schwefel übrig, der unbenutzt bleibt.

In vielen Fällen ist man aber nicht im Stande, theoretisch die Art der Zersetzung der Feuerwerksätze anzugeben, weil die Affinität der in den Sätzen in Wechselwirkung tretenden Körper von den bekannten Gesetzen abweicht, je nachdem Nebenumstände auf den Zersetzungsprocess ihren Einfluss ausüben. Die zweckmässigsten Mischungsverhältnisse können bis jetzt nur durch Versuche ermittelt werden.

Die am häufigsten angewendeten Sätze bestehen aus Salpeter, Schwefel und Kohle, und zwar in dem Verhältniss wie im Schiesspulver, oder mit Ueberschuss von Schwefel und Kohle. Gewisse Sätze enthalten anstatt des Salpeters oder neben demselben Kaliumchlorat und gewisse Salze, welche letztere nicht zur Verbrennung wesentlich sind, sondern der Mischung während des Brennens ein lebhaftes Licht oder eine bestimmte Färbung ertheilen. Hierher gehören die Signal- und Leuchtsätze.

Feuerwerksätze, die bei schneller Verbrennung grosse Mengen von Gas und stark treibende Kraft entwickeln sollen, enthalten vorzugsweise Schiesspulver. Will man eine verhältnissmässig langsame Verbrennung erzielen, so wendet man das Pulver in nicht gekörntem Zustande, als Mehlpulver, und mehr oder minder stark zusammengepresst, wie z. B. in den Raketen an. Beabsichtigt man dagegen eine plötzliche Verbrennung des Schiesspulvers, wie z. B. in den Kanonenschlägen, so wendet man gekörntes Pulver an.

Der Salpeterschwefel ist ein Gemisch von 2 Mol. Salpeter und 1 Mol. Schwefel, ein Hauptbestandtheil für diejenigen Sätze, welche langsamer verbrennen und zur gleichen Zeit starkes Licht entwickeln sollen. Für sich allein ist der Salpeterschwefel keiner Anwendung fähig, weil er nicht die zu seinem Fortbrennen nöthige Wärme entwickelt, ferner als treibende Kraft nicht benutzt werden kann, da er im günstigsten Falle nur 1 Mol. Schwefligsäure zu liefern im Stande ist:

$$2KNO_3 + 2S = K_2SO_4 + SO_2 + 2N,$$

1) Vergl. R. Wagner, Chem. Fabrikindustrie, Leipzig 1869 S. 156; Upmann, Das Schiesspulver, Braunschweig 1874 S. 178; ferner J. 1882. 408; 1883. 395 u. 401.

d. i. auf 1 Volumen der Mischung nur etwa 7,28 Volumen Gas. Aus diesen Gründen vermischt man den Salpeterschwefel entweder mit Kohle oder mit Mehlpulver. Ein solches Gemisch, das sich durch die Praxis bewährt hat und den Namen *grauer Satz* führt, besteht aus 93,46 Salpeterschwefel und 6,54 Mehlpulver. Dieses Gemisch wird als Grundmischung für andere Sätze benutzt, die langsam verbrennen und dabei intensives Licht entwickeln sollen. Bezüglich der Lichtentwickelung ist der graue Satz eine vorzügliche Mischung, weil sich bei der Verbrennung desselben ein nicht flüchtiges und unschmelzbares Salz, Kaliumsulfat bildet, das in der Flamme der verbrennenden Mischung zum Glühen gebracht wird. Alle Leuchtsätze, die bei ihrer Verbrennung *farbiges* Licht erzeugen sollen, müssen nach jenem Princip angefertigt sein, und namentlich muss das Salz, welches die Färbung erzeugen soll, bei der Temperatur der Verbrennung des Satzes noch feuerbeständig sein.

Das Kaliumchlorat $KClO_3$ giebt im Gemisch mit brennbaren Stoffen seinen Sauerstoff vollständig, leichter und mit grösserer Schnelligkeit als der Salpeter ab. Man benutzt daher dieses Salz als Gemengtheil zu Sätzen, bei denen schnelle Endzündlichkeit und schnelle Verbrennung in Betracht kommen. Ein Gemisch von Kaliumchlorat mit Schwefel wurde früher als Zusatz zu den schnell verbrennlichen Theilen solcher Feuerwerkssätze benutzt, welche aus langsamer verbrennlichen Salzen bestanden. Ein Gemenge von Schwefel, Kohle und Kaliumchlorat stellt ein sehr wirksames *Percussionspulver* dar. Ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Schwefelantimon und Kaliumchlorat wird ausschliesslich zur *Zündung* gebraucht; es ist durch Reibung, Schlag und Stoss entzündlich und findet zur Entzündung des Schiesspulvers mittelst der sogenannten Schlagröhren in groben Geschützen Anwendung. Noch stärker wirkt die *Armstrong*'sche Mischung, aus rothem Phosphor und Kaliumchlorat bestehend. Der Satz für *Zündnadelgewehre* besteht entweder aus einem Gemenge von Kaliumchlorat und Schwefelantimon oder aus einer Knallquecksilbermischung. Folgende Vorschrift liefert ein gutes Präparat: 16 Th. Kaliumchlorat, 8 Th. Schwefelantimon, 4 Th. Schwefelblumen, 1 Th. Kohlenpulver werden mit etwas Gummiwasser oder Zuckerwasser angefeuchtet, worauf man noch fünf Tropfen Salpetersäure hinzusetzt. Von diesem Satze befindet sich eine kleine Menge (die Zündpille) an der Patrone. Die Reibung einer im Augenblicke des Abdrückens schnell vorwärts geschobenen stählernen Nadel bewirkt die Entzündung des Satzes. In England bedient man sich wieder der obigen Mischung aus amorphem Phosphor und Kaliumchlorat.

Neuere explosive Körper. Die Sprengstoffe und ihre Anwendbarkeit in der Kriegsfeuerwerkerei sind, wenn man von dem Knallquecksilber absieht, noch nicht gehörig studirt. Verwendung finden der *Nitromannit*, die *pikrinsauren Alkalien* und vor Allem das weiter unten erwähnte *Nitroglycerin*. *Dessignolles*, welcher bei der Bereitung des Pulvers den Salpeter durch Kaliumpikrat ersetzen will, sah bei der Explosion des pikrinsauren Kaliums verschiedene Produkte sich bilden, je nachdem die Entzündung in freier Luft oder durch Druck stattfand. Es bilden sich in beiden Fällen:

$$2C_6H_2(NO_2)_3\,O = K_2CO_3 + 5C + 2N + NO + NO_2 + 4CO_2 + 2CHN \text{ oder } = K_2CO_3 + 6C + 3N + 5CO_2 + 2H_2 + O.$$

Die furchtbare Gewalt des *Pikratpulvers*, welches die Namen *Boboeuf-Pulver*, *Dessignolles-Pulver*, *Fontaine-Pulver* führt, ist allgemein bekannt. 1 Kilogrm. Kaliumpikrat giebt bei der Verbrennung 585 Liter Gas, ein Gemisch von 0,5 Kilogrm. Pikrat und 0,5 Kilogrm. Salpeter 337 Liter Gas und ein Gemisch von 0,5 Kilogrm. Pikrat und 0,5 Kilogrm. Kaliumchlorat 352 Liter. Der *Nitromannit* (Knallmannit) $C_6H_8N_6O_{18} = C_6H_8(O.NO_2)_6$ bildet sich durch Auflösen von Mannit in rauchender Salpetersäure und scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure krystallinisch aus: $C_6H_{14}O_6 + 6HNO_3 + 6H_2SO_4 = C_6H_8N_6O_{18} + 6H_4SO_5$. Er krystallisirt aus siedendem Alkohol in feinen seideglänzenden Nadeln, die bei 120° erhitzt unter Detonation abbrennen und auch durch Stoss heftig explodiren ($C_6H_8N_6O_{18} = 6CO_2 + 4H_2O + 3N_2 + O_2$). Man hat den Nitromannit anstatt des Knallquecksilbers in geeigneter Mischung zum Füllen der Zündkapseln anzuwenden versucht. Der *nitrirte Rohrzucker* ist unter dem Namen *Vixorit* ebenfalls, aber nur vorübergehend, als explosiver Körper angewendet worden. Auch das *Knallanilin* (chromsaures Diazobenzol, durch die Einwirkung von Salpetrigsäure auf Anilin und Fällen des Produktes mit einer salzsauren Lösung von Kaliumbichromat erhalten) ist nach *Caro* und *Griess* ein Körper, welcher das Knallquecksilber ersetzen könnte.

Brandsätze. Die *Brandsätze* bestehen wesentlich aus Mehlpulver und grauem Satz, und gewissen organischen Substanzen wie Pech, Harz, Theer, die sich leicht entzünden und leicht verbrennlich sind, zu ihrer vollständigen Verbrennung jedoch eine viel längere Zeit brauchen, als die am langsamsten verbrennenden Feuerwerksätze. Die Temperatur, die sich bei der Verbrennung der Sätze erzeugt, ist eine viel höhere, als die zum Entzünden von Holz erforderliche, sie ist aber zu schnell vorübergehend, um eine Entwickelung der brennbaren Gase aus dem Holze, die zum Fortbrennen desselben nothwendig ist, zu bewirken. Eine längere Zeit

währende Hitze erzeugen nur obengenannte organische Substanzen, indem sie, durch den Feuerwerksatz entzündet, Kohlenwasserstoffe entwickeln, welche die Entzündung von Holz und ähnlichen brennbaren Körpern bewirken.

Farbige Feuer. Die in der Kriegsfeuerwerkerei gebräuchlichen Mischungsverhältnisse für farbige Feuer sind folgende, für 100 Theile berechnet:

	Grün	Roth	Gelb	Blau	Weiss
Kaliumchlorat	32,7	29,7	—	54,5	—
Schwefel	9,8	17,2	23,6	—	20
Holzkohle	5,2	1,7	3,8	18,1	—
Baryumnitrat	52,3	—	—	—	—
Strontiumnitrat	—	45,7	—	—	—
Natriumnitrat	—	—	9,8	—	—
Kupfer-Ammon-Sulfat	—	—	—	27,4	—
Salpeter	—	—	62,8	—	60
Schwefelantimon	—	5,7	—	—	5
Mehlpulver	—	—	—	—	15[1])

Für Leuchtthürme hat sich eine Mischung von Baryumoxalat mit Kaliumchlorat vortrefflich bewährt. Eine schöne weisse Flamme, welche mit einem prachtvoll blauen Rande umgeben ist, erhält man nach Uhden aus 20 Th. Salpeter, 5 Th. Schwefel, 4 Th. Schwefelkadmium und 1 Th. Kohle. Chlorthallium gibt in geeigneter Mischung eine prächtig grüne Flamme (vgl S. 115).

b) *Nitroglycerin* [2]).

Nitroglycerin. Das Nitroglycerin (Sprengöl, Nitroleum, Pyroglycerin, Glyceryltrinitrat, Glonoïn) $C_3H_5(NO_3)_3$, wurde i. J. 1847 durch Sobrero entdeckt, von A. Nobel i. J. 1862 aber zuerst fabrikmässig dargestellt und als Sprengmaterial in die Technik eingeführt.

Nach Sarrau und Vieille entsteht bei der Explosion von Schiessbaumwolle:

$$C_{24}H_{29}N_{11}O_{42} = 12CO + 2CO_2 + 17H + 11N + 6H_2O$$

von Nitroglycerin: $2C_3H_5N_3O_9 = 6CO_2 + 6N + O + 5H_2O$.

Daraus ergeben sich folgende Gasmengen für 1 Kilogrm. Sprengstoff:

	CO	CO_2	H	N	O	C_2H_4	H_2S	Gesammt
Schiessbaumwolle	234	234	166	107	—	—	—	741 Liter
Nitroglycerin	—	295	—	147	25	—	—	467
Sprengpulver	64	150	4	65	—	4	17	304

Nach Trauzl entwickelt bei der vollständigen Verbrennung 1 Kilogrm. Schwarzpulver 370 000 Meterkilogrm., Nitroglycerin aber 778 900 Meterkilogrm., letzteres zudem in 0,01 der Zeit, welches Pulver gebraucht.

Bei der Herstellung des Nitroglycerins wird das frische Gemisch von Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure mittels Druckgefässe zum Nitrirapparat geführt, in welchem das reine Glycerin durch Einleiten in das Säuregemisch in Nitroglycerin verwandelt wird. Dieser Apparat sowie jener, in welchem das Nitroglycerin von dem Säuregemisch getrennt wird, ist mit Glasdeckeln und Beobachtungslinsen versehen, lange Thermometer reichen in das Innere, verschiedene Röhren mit Hähnen leiten kaltes Wasser zur Kühlung, Luft zur Rührung, ferner das Säuregemisch und das Glycerin in den Apparat. — Der zur Beobachtung des Nitrirprocesses aufgestellte Arbeiter hat vorzugsweise darauf zu achten, dass die Temperatur im Gemisch nicht

1) Es ist daran zu erinnern, dass das Zusammenreiben der Stoffe sehr gefährliche Explosionen zur Folge haben kann. Die Materialien sind einzeln fein zu reiben und blos mit der Hand unter einander zu mengen.

2) E. v. Meyer, Die Explosivkörper und die Feuerwerkerei, Braunschweig 1874; R. Wagner, Chem. Fabrikindustrie, Leipzig 1869; J. Mahler, Die Sprengtechnik, Wien 1877; J. Trauzl, Die Dynamite, Berlin 1876; — J. 1873. 343; 1878. 449 u. 452; 1880. 375; 1881. 341; 1882. 404 u. 407; 1883. 390; 1884. 371.

über 30° steigt; ist dies der Fall, so vermindert er den Zufluss von Glycerin, schliesst erforderlichen Falles denselben gänzlich, steigert die Kühlung durch Wasser oder die Luftrührung. Helfen alle diese Maassregeln nichts, oder zeigen sich durch das Erscheinen von rothen Dämpfen Anzeichen einer beginnenden Zersetzung, so schliesst er die Zuflussrohre für Glycerin und Säure, öffnet den Ablasshahn am Boden des Nitrirapparates und lässt das ganze Gemisch in darunter stehende, mit kaltem Wasser gefüllte Behälter stürzen.

Kurz empfiehlt das Glycerin mit Luft emulsirt in die Säure einzutreiben. In der Pulverfabrik zu Vonges mischt man das Glycerin zunächst mit Schwefelsäure und führt das erhaltene Sulfoglycerin in die Salpeterschwefelsäure. Die Temperaturerhöhung beträgt dann nur 21°, beim directen Verfahren dagegen 41°. In englischen Fabriken hat sich das Verfahren jedoch nicht bewährt.

Das Sprengöl wird zur Entfernung von überschüssigen Säuren gewaschen. Sprengöl darf weder blaues Lackmuspapier noch Jodkaliumstärkepapier verändern.

Das Nitroglycerin ist eine ölartige Flüssigkeit von gelber und bräunlicher Farbe, 1,6 spec. Gewicht. Im Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether u. s. w. Einer selbst wenig intensiven, jedoch länger anhaltenden Kälte ausgesetzt, krystallisirt es in langen Nadeln. Das beste Mittel, Nitroglycerin zur Detonation zu bringen, ist ein recht kräftiger Stoss und Schlag, überhaupt eine kurze Erschütterung. In dünner Schicht flach ausgegossen, lässt es sich durch einen brennenden Körper nur schwierig entzünden und es brennt nur theilweise ab; man kann ein Nitroglycerin enthaltendes Fläschchen gegen einen Stein werfen, so dass es zerbricht, ohne dass das Präparat explodirt. Auch lässt es sich durch vorsichtiges Erwärmen ohne Zersetzung verflüchtigen; fängt es aber dabei lebhaft an zu kochen, so droht Detonation. Lässt man einen Tropfen Nitroglycerin auf eine mässig heisse Gusseisenplatte fallen, so verflüchtigt es sich ruhig; ist die Platte rothglühend, so entzündet sich der Tropfen unmittelbar und brennt ebenso wie ein Pulverkorn ohne Geräusch ab. Wenn dagegen die Platte nicht rothglühend, indessen doch so heiss ist, dass das Nitroglycerin sofort in's Kochen geräth, so zersetzt sich der Tropfen plötzlich unter heftiger Detonation [1]). Uebrigens kann das Nitroglycerin, namentlich wenn es unrein und sauer ist, nach Verlauf einer bestimmten Zeit eine freiwillige Zersetzung erleiden, welche von Gasentwickelung und Bildung von Oxalsäure begleitet ist. Dieselbe rührt wahrscheinlich von einer ähnlichen Ursache her, wie die freiwilligen Explosionen des Nitroglycerins.

Der Geschmack des Nitroglycerins ist zuckerartig, zugleich aber brennend und gewürzhaft. Es wirkt giftig; schon in sehr kleinen Dosen verursacht es heftigen Kopfschmerz.

Nobels Dynamit. Unter dem Namen Dynamit (*giant powdre* der Bergleute in Californien und Nevada) brachte A. Nobel seit 1867 ein neues Sprengmaterial in den Handel, welches dadurch hergestellt wird, dass man irgend einen porösen Körper in Pulverform, z. B. Holzkohle, Infusorienerde oder Kieselguhr mit Sprengöl tränkt. Gewöhnlich besteht es aus 75 Th. Nitroglycerin und 25 Th. Kieselerde. Es erscheint als graubraune oder röthliche, geruchlose, fettige, teigartige Masse von 1,6 spec. Gew. (im ungepressten Zustande). Es hat vor dem reinen Nitroglycerin den Vorzug, durch Stoss nicht zu explodiren. Es bedarf in Folge dessen einer künstlichen Zündung, wobei es eine solche Gewalt ausübt, dass selbst ohne Besatz die grössten Eisenblöcke gesprengt werden. Es verbrennt in offenem Raume oder unter üblicher Verpackung ohne Explosion. Es entwickelt bei seiner Verbrennung in der Luft salpetrige Dämpfe, bei seiner Explosion nur Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf, also unschädliche Gase. In der Winterkälte gefriert es sehr leicht. Die Vorzüge gegen Sprengpulver sind: Grosse Arbeitsersparniss,

1) Nach Versuchen von P. Champion (1871) verhält sich das Nitroglycerin beim Erwärmen in folgender Weise:

bei 185° siedend, unter Entwickelung gelber Dämpfe,
„ 194° langsame Verflüchtigung,
„ 200° rasche Verflüchtigung,
„ 218° lebhaftes Verbrennen,
„ 241° Detonation (schwierig),
„ 257° heftige Detonation,
„ 267° schwächere Detonation,
„ 287° schwache Detonation mit Flamme.

Bei Rothglühhitze geht das Nitroglycerin in den sphäroïdalen Zustand über und verflüchtigt sich ohne Detonation. Der elektrische Funke bringe keine (?) Wirkung hervor.

weil weniger Bohrlöcher von geringerem Durchmesser erforderlich sind. Eine grosse Beschleunigung der Arbeit, da sich die Sprengungen doppelt so rasch wie bei Schiesspulver ausführen lassen. Ersparniss von Sprengmaterialkosten. Das Dynamit kostet vier Mal so viel, leistet aber acht Mal so viel als Pulver. Für den Gebrauch bedient man sich geleimter Papierpatronen, in welche das Pulver fest eingedrückt wird. In Steinkohle kann das Pulver locker verwendet werden. Zur Zündung bedient man sich einer Zündschnur mit aufgeschobenem und mittels Zange darauf festgekniffenem Patentzündhütchen. Dieses wird 3 Centimeter tief in das Pulver geschoben, dies fest angedrückt und die Patrone mit einem Papierstöpsel geschlossen. Der Besatz wird aus losem Sand hergestellt. Als Vorsichtsmaassregeln schreibt man vor: Vermeiden des Stäubens mit dem Pulver, weil der Staub giftig ist, und Füllen der Patrone mit einem Löffel aus demselben Grunde. Ferner soll es im Interesse der Oekonomie gerathen sein, möglichst enge Bohrlöcher zu bohren, da sie bei der grossen Kraft des Dynamits ausreichen [1]).

Elektrische Zündung. Mit dem Namen elektrische Zündung belegt man das Anzünden von Sprengschüssen mittels des elektrischen Funkens oder eines durch den elektrischen Strom glühend gemachten Drahtes aus Eisen oder Platin. Sie wirkt aus den weitesten Entfernungen sicherer und schneller und wegen der Gleichzeitigkeit mehrerer sich unterstützender Sprengungen auch weit durchgreifender als die Zündung mittels sogenannter Zündschnüre; sie wird daher seit Jahren vielseitig zum Sprengen von Felsen, Mauern, unter Wasser befindlichen Riffen (es sei an die Sprengung der Felsen von Hellgate bei New-York Okt. 1876 u. 1885 erinnert), des Erdreichs (Sprengcultur), ferner zum gleichzeitigen Anzünden vieler Flammen, Signalbüchsen, Raketen u. s. w. verwendet. Für die Zündung durch den elektrischen Funken hat sich ein Pulver aus gleichen Theilen Kaliumchlorat und Schwefelantimon bestehend bewährt. Wird dieses Pulver in einen Zünder gefüllt und der elektrische Funke durchgeführt, so entzündet es sich augenblicklich und in Folge dessen auch das Dynamit oder einen ähnlichen explosiven Körper, welche den elektrischen Zünder mittels einer Patrone umgeben. Für die Zündung mit Hülfe des elektrischen Stromes ist es nothwendig, dass die genannte Zündmasse durch einen Zusatz von etwa 20 Proc. einer besser leitenden Verbindung wie Bleisulfuret, Kupfersulfuret u. dgl. für die elektrische Zündung empfindlicher gemacht werde. Die gegenwärtig häufig angewendete Abel'sche Zündmasse besteht aus 4 Th. Phosphorkupfer und 7 Th. Kaliumchlorat.

Dem Dynamit ähnlich ist der Lithofracteur zusammengesetzt. Das von Dittmar erfundene Dualin ist ein Gemisch von Nitroglycerin mit Sägespänen, oder Holzstoff der Papierfabriken, das vorher mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure behandelt oder auch nur mit einer Lösung von Kalisalpeter getränkt wurde. Das Coloniapulver (von Gebr. Wasserfuhr u. Comp. in Cöln a. Rh.) besteht aus Nitroglycerin (30 bis 35 Proc.) und gewöhnlichem Sprengpulver (65 bis 70 Proc.). Das Fulminatin (von Justus Fuchs in Alt-Berau in Schlesien) ist ebenfalls ein Gemisch von Nitroglycerin mit einer verbrennlichen organischen Substanz (nach E. Kopp Scheerwolle), welches eben so wie das Coloniapulver vor dem Dynamit Vorzüge haben soll. — Die von Aug. Beckman in Stockholm fabricirten Sprengmittel Sebastin und Serranin scheinen dualinähnliche Mischungen zu sein. — Das in neuerer Zeit aufgetauchte Kohlendynamit (so genannt, weil es speciell für die Kohlenreviere bestimmt ist) besteht aus Dynamit, Baryumnitrat und Colophonium.

Die Produktion an Dynamit in Europa beträgt etwa 7000 Tonnen.

Nach Trauzl erlaubt Kieselguhrdynamit keine erheblichen Aenderungen in der Zusammensetzung; nimmt man mehr als 72 bis 75 Proc. Nitroglycerin, so wird das Sprengmittel Oel lassend, nimmt man weniger, so explodirt das Dynamit schlecht. Es explodirt ferner durch den Aufschlag einer Gewehrkugel und gibt unter Wasser Oel ab, Eigenschaften, welche dasselbe für Torpedofüllung u. dgl. unbrauchbar machen. Löst man aber 7 bis 8 Proc. Collodiumwolle in Nitroglycerin, so erhält man, wie Nobel fand, eine feste gelatinöse Masse, die Sprenggelatine (vgl. J. 1878. 452). Nimmt man weniger Collodiumwolle, so erhält man eine mehr Syrup bis Gelatine ähnliche Masse, also gleichsam ein verdicktes Nitroglycerin. Dieses braucht viel weniger Zumischpulver oder viel weniger saugfähiges Zumischpulver, um in eine plastisch feste Form übergeführt zu werden. Man kann so Sprengmittel erzeugen, welche vollkommen verbrennliche Aufsaugestoffe, also das zu vollkommenster Oxydation richtige Verhältniss zwischen Sauerstoff haltigen und verbrennlichen Stoffen haben und doch eine so grosse Menge Nitroglycerin enthalten, dass sie gleich oder stärker als das Kieselguhrdynamit sind. Man hat es so völlig in der Hand, von der Stärke des reinen Dynamit herab, Sprengmittel beliebiger Stärke zu erzeugen, welche ausser der starken, brisanten Wirkung des reinen Kieselguhrdynamites noch eine mehr oder weniger schiebende Wirkung haben und die zugleich das Nitroglycerin vermöge seiner zähen Beschaffenheit im Wasser und unter Druck ungleich fester halten, als dies bei

1) Prüfung von Nitroglycerin, Dynamit u. dgl. J. 1878. 460; 1880. 379; 1881. 331; 1882. 410; 1883. 401 u. 413; 1884. 374.

Kieselguhrdynamit der Fall ist. Diese Gelatinedynamite sind dem Guhrdynamite, wenn sie entsprechend zusammengesetzt sind, in jeder Hinsicht überlegen und es ist zweifellos, dass sie dasselbe in nicht zu langer Zeit vollständig verdrängen werden. In Oesterreich ist dies schon heute der Fall.

c) *Schiessbaumwolle.*

Behandelt man Baumwolle mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht je nach den Verhältnissen, die bei der Darstellung beobachtet wurden, entweder Schiessbaumwolle, oder Collodiumwolle, welche in ihren Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten darbieten[1]).

Schiessbaumwolle. Die Schiessbaumwolle (Schiesswolle, Pyroxylin, Fulmicoton) wurde 1846 gleichzeitig von Schönbein in Basel und von R. Böttger in Frankfurt a. M. entdeckt. Als Rohstoff werden jetzt Abfälle von bereits versponnenem Baumwollgarne genommen, welche sonach schon in den Spinnereien von allen der rohen Baumwolle anhaftenden Unreinlichkeiten befreit wurden. Vorerst reinigt man von Hand die Baumwolle von Nägeln, Eisentheilchen u. dgl. Sodann wird die Wolle in einem Reisswolfe behandelt, dessen Walzen mit groben Stacheln versehen sind, da es sich nur darum handelt, die Wolle aufzulockern. Die so aufgelockerte Wolle wird getrocknet. Zur Nitrirung wird jetzt überall 1 Th. Salpetersäure von 1,516 und 3 Th. Schwefelsäure von 1,842 spec. Gew. genommen. Die Säuren werden in ein grosses cylindrisches Standgefäss aus Gusseisen geschüttet, worin sich eine eiserne, mit Armen besetzte Welle dreht, welche durch Kegelräder angetrieben wird. Nachdem die Säuren so durchgemengt sind, werden sie in tiefer stehende, gusseiserne, mit Deckeln verschlossene Bottiche abgelassen und bleiben darin bis zum Gebrauche stehen. Jeder dieser Bottiche hat einen conischen Boden mit Ablasshahn, von welchem ein Stutzen in ein gemeinsames gusseisernes Ableitungsrohr zweigt, welches zum Nitrirraume führt. Hier stehen dicke Backsteinwände, an welchen für jedes Nitrirgefäss ein besonderer Hohlraum (in Waltham-Abbey eine lange offene Rinne) angebaut ist und in denen fortwährend kaltes Wasser fliesst. In diese Hohlräume kommen viereckige, gusseiserne Nitrirgefässe, die an ihrem rückwärtsigen Theile einen Rost tragen. Man arbeitet stets mit der 20fach grösseren Säuremenge als nothwendig, also etwa 70 Kilogrm. In diese wird eine kleine Menge Baumwolle, gewöhnlich 0,5 Kilogrm. eingetragen, mit einer Eisengabel herumgerührt und nach beendigter Nitrirung mit der Gabel auf dem Roste ausgedrückt. Da die Wolle trotz des Ausdrückens noch das 11fache ihres Gewichtes an Säuren theils verbraucht, theils aufgesaugt hat, so wird ungefähr eine gleiche Menge in das Nitrirgefäss nachgeschüttet. Nach 20 Beschickungen wird gewöhnlich das ganze Säuregemisch erneuert. Es ist sonach ersichtlich, dass die Schiesswollfabrikation eine viel grössere Menge Säure (11 Th. gegen etwa 7) verbraucht als die Nitroglycerin-Erzeugung. Der Grund liegt im grossen Volumen der Baumwolle, zu deren vollständiger Umspülung grosse Flüssigkeitsmengen nöthig sind, während nach dem Ausdrücken noch immer viel Säure mechanisch aufgesaugt ist. Trotz dieses grossen Säureverbrauches bedarf die Baumwolle einer sehr sorgfältigen Behandlung, um nicht niedrig oder gar nicht nitrirte Theilchen in der Schiesswolle zu erhalten. Aus diesem Grunde gibt man die nitrirte Wolle in kleine Steinzeugtöpfe, welche in einem von kaltem Wasser durchströmten Behälter zur Abkühlung und Nachtitrirung längere Zeit stehen bleiben.

In Waltham-Abbey kommt die nitrirte Wolle zur Ausschleuderung auf Centrifugen. Hierauf gibt man sie in einen grossen Waschbottich mit Wasser, in welchem ein Schaufelrad ist; sodann wird sie ein zweites Mal ausgeschleudert. Ist dies geschehen, so kommt sie in andere Waschbottiche, in welchen Wasser durch Dampfröhren erwärmt wird, welchem Soda,

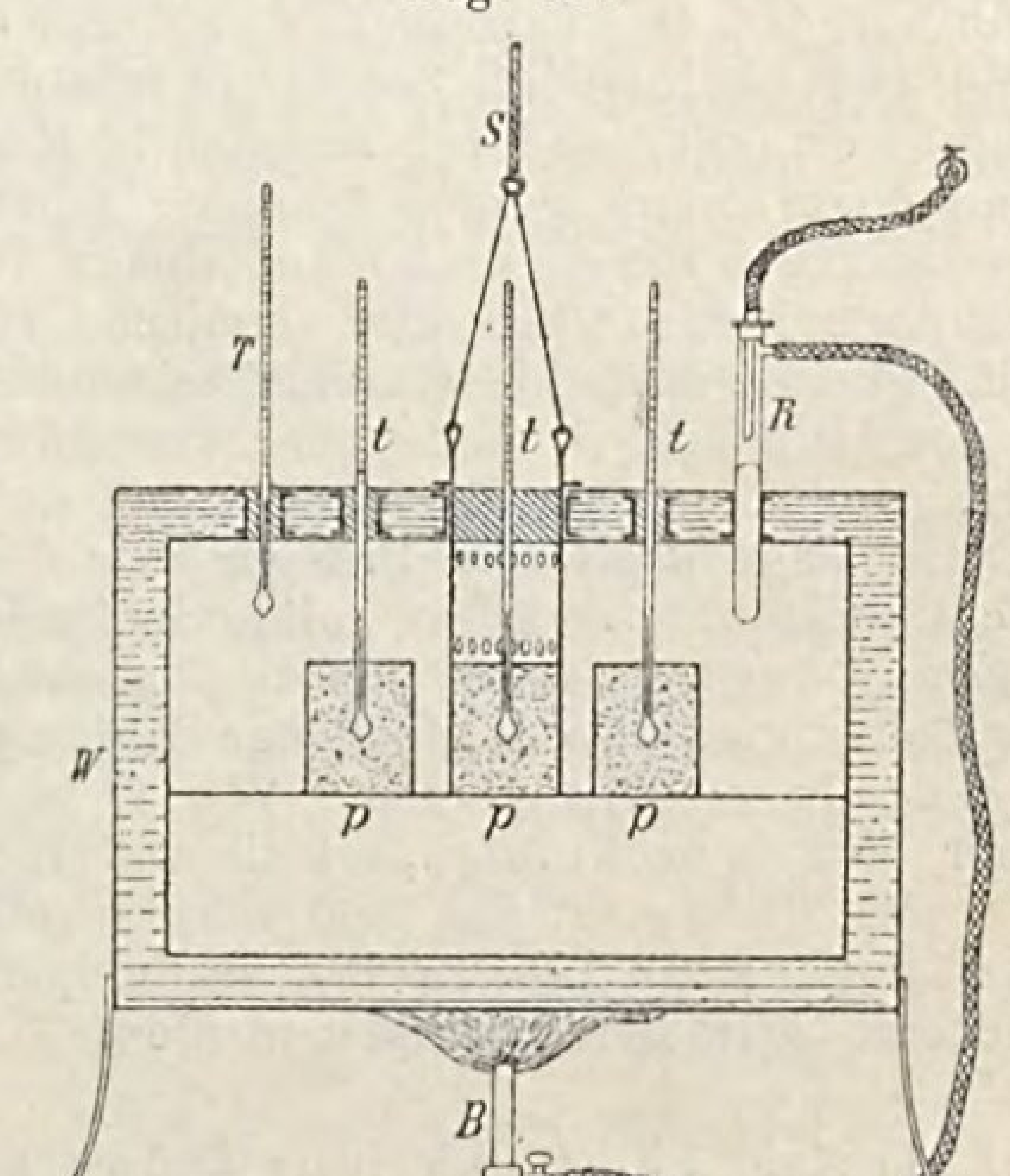
1) J. 1878. 449; 1879. 390; 1880. 374 u. 380; 1881. 342; 1882. 420; 1883. 390 u. 396; 1884. 377.

Kalk und Schlemmkreide zugesetzt sind, um die letzten Säurespuren zu neutralisiren. Von hier kommt die Wolle in Holländer, wie sie in Papierfabriken gebräuchlich sind, um daselbst die bisher ziemlich verfilzte Schiesswolle zu zerreissen und in einen feinen Zeugbrei zu verwandeln. Die im Holländer zurückgehaltene Wolle kommt abermals in Waschbottiche mit Schaufelwelle, wo sie zum letzten Male gründlich ausgewaschen wird, um dann nach neuerlichem Ausschleudern die nasse, aber fertige Schiesswolle zu bilden, welche in Sammelgefässen aufbewahrt wird. — In Stowmarket kommt die nitrirte Wolle in hölzerne Bottiche mit falschem Boden, welche im Flusse stehen, von welchem durch eine besondere Leitung Wasser auch von oben hinein fortwährend in die Bottiche fliesst. Nach erfolgtem Ausschleudern wird die Schiesswolle mit kochendem Wasser behandelt, um die noch anhaftende Säure zu entfernen. Man vermeidet dabei die Anwendung von Alkalien (dieselbe Gesellschaft reinigt das Nitroglycerin wie üblich mit Soda), welche man für gefährlich hält, da sie eine theilweise Zersetzung der Schiesswolle verursachen. Von hier kommt die Schiesswolle in gleicher Weise in Holländer und sodann in Waschbottiche, wo sie sich absetzt.

Eigenschaften der Schiessbaumwolle.

Die Schiessbaumwolle hat das Ansehen gewöhnlicher Baumwolle und ist selbst unter dem Mikroskop nicht von derselben zu unterscheiden. Sie fühlt sich aber rauher an, knirscht beim Zusammendrücken und hat Elasticität verloren. Sie ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlöslich, schwer löslich in reinem Aether, löslich in alkoholhaltigem Aether und Essigäther. Bei längerem Aufbewahren erleidet die Schiessbaumwolle eine freiwillige Zersetzung, die sogar mit einer Selbstentzündung endigen kann; bei dieser Zersetzung entwickeln sich Wasserdämpfe und salpetrige Säure, und der zurückbleibende Theil enthält Ameisensäure. Die Angaben über die Temperatur, bei welcher die Schiessbaumwolle sich entzündet, sind nicht übereinstimmend. Häufig lässt sich die Schiessbaumwolle bei 90 bis 100° ohne Gefahr der Entzündung trocknen, während die Entzündung schon bei 43° vorgekommen sein soll. Die Explosion aber eines kleinen mit Schiessbaumwolle angefüllten Magazins im Bois de Vincennes bei Paris, das an einem Tage stark von der Sonne beschienen wurde, sowie die fürchterlichen Explosionen in le Bouchet und Faversham, wo die Temperatur des Trockenraumes nicht über 45 bis 50° steigen konnte, machen die grösste Vorsicht beim Trocknen und der Aufbewahrung der Schiessbaumwolle nothwendig. Sie entzündet sich ferner durch starken Stoss und Schlag und hinterlässt nach der Verbrennung keine Spur von Rückstand. Auf gekörntem Schiesspulver abgebrannt, entzündet sich dasselbe nicht. Die Schiessbaumwolle ist sehr hygroskopisch und lässt sich selbst längere Zeit unter Wasser aufbewahren, ohne ihre explosiven Eigenschaften einzubüssen. Während Schiessbaumwolle meist als Trinitrocellulose $C_6H_7(NO_2)_3O_5$ angesehen wird, ist dieselbe nach Eder als Cellulosehexanitrat $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$ aufzufassen, Collodiumwolle dagegen wesentlich als Tetranitrat $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$.

Fig. 83.



Der Apparat von Hess zur Beobachtung der chemischen Stabilität von Explosivstoffen, welche namentlich für Schiessbaumwolle und Nitroglycerin in Frage kommt, ist in Fig. 83 abgebildet. In einem doppelten Wärmekasten *W*, dessen Wände mit Wasser ausgefüllt sind, werden die Proben *p* der Explosivstoffe in schlecht leitende Gefässe eingelegt; in denselben sitzen durch den Kasten hindurchgehende Thermometer *t*. Die Temperatur des Heizraumes, welche durch den Brenner *B* auf entsprechender Höhe erhalten wird, kann an dem Thermometer *T* abgelesen werden; der Thermoregulator *R* dient dabei zur Erhaltung einer Innentemperatur von 70°. Die durch regelmässige Beobachtung etwa gefundene Ueberschreitung der Temperatur von *T* in den Explosivstoffen ist die Folge einer Zersetzung, deren Fortgang somit zu verfolgen ist. Proben von 100 Grm. werden genügenden Aufschluss geben. Um die Beobachtung ohne Gefahr anstellen zu können, kann sie aus der Entfernung mittels

Fernrohres erfolgen. Die Proben können, wie bei dem mittleren Gefässe *p* angedeutet ist, in einer durchlochten, mit Deckel verschlossenen und durch Flansche eingehängten Kapsel sich befinden, welche mit einer über Rollen geführten Schnur *S* sich ausheben und in kaltes Wasser setzen lässt.

Die Schiessbaumwolle hat sich als Ersatzmittel für das Schiesspulver im Allgemeinen nicht als praktisch erwiesen. Obgleich es den Anschein hat, als wäre die Schiessbaumwolle ihrer Leichtigkeit, Reinlichkeit, der Gefahrlosigkeit des Transportes wegen, dem Schiesspulver vorzuziehen, so liegen doch bedeutende Unbequemlichkeiten in ihrem grossen Volumen und den damit verbundenen Schwierigkeiten des Transports, so wie in der Erzeugung einer grossen Menge von Feuchtigkeit (Wasser und Salpetrigsäure) in dem Rohre, welche beim Schuss nachtheiliger als der feste Pulverrückstand wirkt. Die günstigsten Resultate wurden bei der Anwendung der Schiessbaumwolle zum Sprengen erhalten[1]). Pelouze empfiehlt die Schiessbaumwolle mit Kaliumchlorat gemengt zur Füllung der Zündhütchen; die so dargestellten Zündhütchen sind aber weder sicher noch kräftig genug.

Für die Verwendung der Schiessbaumwolle als Pulverersatz ist es als ein namhafter Fortschritt zu betrachten, dass es in den letzten Jahren den Bestrebungen Abel's gelungen ist, die Schiessbaumwolle mechanisch der Art zu verarbeiten, dass sie hinsichtlich ihrer Wirkung dem Pulver ähnlich ist. Gewöhnlich wird die Schiessbaumwolle in losem, faserigem oder wolligem Zustande angewendet; in der neuesten Zeit wurde sie auch zu Lunten, Garn oder Zwirn gesponnen und in Form von Flechten oder Bändern zu Patronen verarbeitet. Dadurch will man bezwecken, die Schiessbaumwolle dem Schiesspulver möglichst ähnlich zu machen, indem sie durch dieselbe auf mechanischem Wege in eine feste, zusammenhängende Masse verwandelt und als solche zu Körnern oder zu irgend einer anderen Form verarbeitet wird, welche die zur Erzielung einer gewissen Schnelligkeit oder Intensität der Verbrennung erforderliche Oberfläche und Dichtigkeit besitzt. Zur Herstellung der sogenannten comprimirten Schiessbaumwolle wird die Baumwolle in Schiessbaumwolle verwandelt, zu welchem Behufe man vorzugsweise die Form von losen Lunten (Vorgespinnst) anwendet. Nachdem das Präparat durch Auswaschen in laufendem Wasser und in einer sehr verdünnten Alkalilösung gereinigt worden ist, wird es in einer der Stoffmühle (Holländer) der Papierfabriken ähnlichen Maschine zu einem Brei oder Zeug zerkleinert, welcher dann durch die gewöhnlichen Processe, mittels deren man Papierzeug in verschiedene Formen bringt, zu Blättern (Bogen), Scheiben, Cylindern u. dgl. geformt wird. Dem Zeuge oder Breie kann man eine geringe Menge von Gummi oder von einem anderen in Wasser löslichen Bindemittel zusetzen. Um der Masse jeden erforderlichen Grad von Dichtigkeit und Festigkeit zu ertheilen, unterwirft man sie im noch feuchten Zustande dem Drucke hydraulischer oder anderer Pressen. Zum Körnen der Schiessbaumwolle werden die erwähnten Bogen, Scheiben u. dgl. zu Stückchen von der erforderlichen Grösse zerschnitten, oder der noch Wasser und ausserdem eine geringe Menge Bindemittel enthaltende Zeug wird in ein Gefäss gebracht, welchem man eine schwingende Bewegung ertheilt, wodurch er rasch in Körnchen von verschiedener Grösse verwandelt wird, die dann noch sortirt werden können, falls dies für nöthig befunden werden sollte. Bei diesen mechanischen Processen können anstatt Wasser auch andere Flüssigkeiten, z. B. Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether oder Gemische von diesen Flüssigkeiten, mit oder ohne ein in diesen Flüssigkeiten lösliches Bindemittel zur Anwendung kommen. Anstatt die ganze Menge der Schiessbaumwolle in Zeug oder Brei zu verwandeln, kann man auch einen Theil derselben in ihrem ursprünglichen Zustande lassen und mit dem Brei in solchen Verhältnissen mengen, dass das Gemenge nach dem Pressen eine feste, zusammenhängende Masse von der erforderlichen Dichtigkeit bildet. Diese solide Schiessbaumwolle kann, mag sie nun aus Zeug (Brei) allein, oder aus einem Gemenge von diesem mit faserigem Pyroxylin dargestellt worden sein, auch noch mit Collodium, also mit löslicher Schiessbaumwolle, in flüssiger oder gelöster Form überzogen oder damit getränkt werden. Wolff in Walsrode taucht gepresste Schiessbaumwolle in Essigäther, Nitrobenzol u. dgl., um sie mit einem schützenden Ueberzuge zu versehen.

Mit Erfolg ist die Schiessbaumwolle zum Filtriren starker Säuren und ähnlicher Stoffe, so wie mit einer Lösung von Kaliumpermanganat getränkt, als Desinfektionsmittel für übelriechende Wunden verwendet worden.

1) Zum Füllen der Torpedos findet die gepresste Schiessbaumwolle ausgedehnteste Anwendung. In Woolwich fertigt man drei Klassen von Torpedos an, nämlich solche, die mit 500 Pfd. Schiessbaumwolle geladen werden, solche mit 250 Pfd. und endlich solche mit 100 Pfd. Das Pfund gepresster Schiessbaumwolle kommt auf 2 Mark zu stehen. Auch in der deutschen Kriegsmarine wird zum Laden des Whitehead'schen Fischtorpedos gepresste Schiessbaumwolle verwendet.

Collodium. Die Collodiumwolle. Maynard benutzte die Auflösung der Schiessbaumwolle in Aether und Aether-Alkohol als klebendes Mittel und bezeichnet dasselbe mit dem Namen Collodium oder Klebäther. Bringt man dieselbe als dünnen Ueberzug auf die Haut, so bildet sich durch Verdunsten des Aethers eine fest anhängende, undurchdringliche Schicht. Sie dient in der Chirurgie zum Verschliessen von Schnittwunden statt des englischen Pflasters, zur Erzeugung photographischer Bilder auf Glas (Collodiumverfahren), als wasserdichter Ueberzug statt des Harzfirnisses, so z. B. bei der Fabrikation der Salonzündhölzchen u. dergl. Legray stellt durch folgendes Verfahren eine Schiessbaumwolle (Collodiumwolle) dar, die sich vollständig in Aether löst: Man mischt 80 Grm. pulverisirtes und getrocknetes Kaliumnitrat mit 120 Grm. Schwefelsäure; die breiartige Mischung wird, wenn sie sich zu stark erhitzt haben sollte, durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser abgekühlt; hierauf bringt man 4 Grm. getrockneter Baumwolle hinein und arbeitet sie mit einem Porzellan- oder Glasspatel etwa 5 Minuten lang darin herum. Man bringt nun das Ganze in eine Schale mit Regenwasser, und sucht so schnell als möglich durch Zapfen und Drücken die Säure von der Baumwolle zu trennen. Nachdem durch mehrmaliges Auswaschen mit frischem Wasser alle Säure entfernt worden, trocknet man die Baumwolle in gelinder Wärme. Nach Mann (in St. Petersburg) kommt es bei der Bereitung der Collodiumbaumwolle vorzüglich auf den Wassergehalt der Schwefelsäure, auf die Temperatur und Zeit bei der Einwirkung und auf die Gegenwart einer gewissen Menge Untersalpetersäure in der Salpetersäure an. Eine Schwefelsäure von 1,830 bis 1,835 bei 15° (enthaltend 94 Proc. H_2SO_4) eignet sich am besten zur Zersetzung des Salpeters. In einem Glascylinder übergiesst man 20 Th. gepulverten Salpeter mit 31 Th. Schwefelsäure und rührt beide so lange um, bis der Salpeter zergangen ist. In die noch heisse Mischung, deren Temperatur aber höchstens 50° betragen darf, trägt man alsdann die Baumwolle ein und arbeitet gut durch, worauf man den Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt und das Ganze ungefähr 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 28 bis 30° stehen lässt. Das Gemenge wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis die zurückbleibende Wolle nicht mehr sauer reagirt. Die noch feuchte Wolle wird zuletzt durch die Behandlung mit kochendem Wasser von den letzten Spuren schwefelsauren Kalis, die von der Faser der Baumwolle hartnäckig zurückgehalten werden, befreit. Bleibt die Baumwolle 5 bis 6 Tage lang bei ungefähr 30° in der Mischung liegen, so gewinnt die Collodiumwolle nur an Güte. Auch mit Natronsalpeter kann Collodiumwolle erhalten werden; man wendet an 33 Th. Schwefelsäure von 1,80 spec. Gewicht, 17 Th. Natronsalpeter und $^1/_2$ Th. Baumwolle. Gewöhnlich wendet man zum Lösen von 1 Th. Collodiumwolle ein Gemisch von 18 Th. Aether und 3 Th. Alkohol an. Nach Wolfram ist die Erzielung einer glasartigen Collodiumschicht durch Verdunsten einer Lösung von Collodiumwolle nicht sowohl von der Substanz (d. h. der Art der Nitrocellulose), als auch von der Art des Lösungsmittels abhängig. Besonders reines Collodium für photographische Zwecke liefert die chemische Aktienfabrik, vormals E. Schering in Berlin. Die Collodiumwolle dazu wird mit dem Namen Celloïdin bezeichnet und sowohl in Form von Celloïdin-Papier wie als Wolle abgegeben; sie ist völlig klar in Aether-Alkohol löslich und scheidet aus Jodsalzen auch nach längerer Zeit kein freies Jod ab; es wird mithin das jodirte Collodium nicht dunkler. Die nach dem Auswaschen der Collodiumwolle stets noch zurückbleibende saure Verbindung wird (nach E. Schering's Patent) nämlich mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure vollständig entfernt.

Die Collodiumwolle dient nicht nur zur Bereitung des photographischen Collodiums, sondern auch zur Herstellung von Sprenggummi (vergl. S. 193) und in neuerer Zeit zur Fabrikation des Celluloïds (Zellhorn).

Durch gleiches Behandeln mit dem oben erwähnten Säuregemisch kann man auch Werg, Holzstoff, Papier (Pyropapier), Stroh, Zucker, Stärke und besonders, wie bereits angeführt, auch Glycerin und Mannit nitriren und dadurch explosiv machen.

Kochsalz[1]).

Vorkommen. Das Kochsalz, Salz, Chlornatrium, NaCl, ist sowohl im festen Zustande (als Steinsalz), als auch aufgelöst im Meerwasser und als Salzsoole in der Rinde des Erdkörpers in reichlichster Menge vorhanden. Als Steinsalz findet es

1) C. J. B. Karsten, Lehrbuch der Salinenkunde, 2 Bde., Berlin 1846 und 1847; G. Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie, 2. Aufl., Bonn 1864 Bd. II S. 11; F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Stassfurt, Halle 1864; C. W. Gümbel, Geo-

sich in grossen Massen. Es kommt mit Zwischenlagern von Thon und Gyps in grossen, fast ganz reinen Stöcken in Lagern von bedeutender Mächtigkeit vor. Massenhafte Steinsalzlager finden sich in den Tertiärgebilden der Karpathen und zwar im Norden derselben bei Wieliczka, Bochnia, Laczko, Stebnik u. s. w., in der südlichen Abdachung in der Marmaros (Szlatina, Rónaszék und Sugatag) und in Siebenbürgen (Désakna, Torda, Parajd, Maros-Ujvar und Vizakna); in der Kreideformation bei Cardona in der spanischen Provinz Catalonien; in den Alpen und zwar in den Ostalpen Bayerns, ferner in Salzburg, Steiermark und Tyrol sind die allbekannten Salzlager von Berchtesgaden, Hall, Hallein, Aussee, Hallstadt, Ischl u. s. w. In der Triasformation kommen wichtige Salzlager vor im Teutoburger Walde, in Württemberg, in der preussischen Provinz Sachsen, obenan die Salzlager von Stassfurt, Aschersleben und Erfurt, und in der Mark Brandenburg zu Sperenberg bei Berlin. Beachtenswerth, und wirthschaftlich von hoher Bedeutung ist das gleichzeitige Vorkommen von Salz und Erdöl bei Peine (Hannover), in den Alpen, den Karpathen, im asiatischen Russland, in Syrien, Persien und an den Abfällen des Himalaya; in Afrika, Algerien und Abyssinien; in Amerika, sowohl in der Union und in Canada, als auch am Fusse der peruanischen und bolivischen Anden. Nicht selten findet sich das Steinsalz mit Thon oder Mergel gemengt und bildet dann den Salzthon und das Haselgebirge. Von der ursprünglichen Lagerstätte des Steinsalzes ist ein secundäres Vorkommen zu unterscheiden. Atmosphärische Wasser, welche in die Tiefe dringen, lösen Salztheile auf und führen sie auf die Oberfläche. Auf solche Weise bilden sich sowohl einzelne Salzquellen, als auch Salzsümpfe und Salzseen, aus denen durch allmälige Verdampfung das Salz sich wieder abscheidet; damit steht auch das Vorkommen des Kochsalzes als Efflorescenz aus dem Boden der Salzsteppen (Steppensalz, Wüstensalz, Erdsalz) in Zusammenhang. Bekanntere Salzseeen sind der salzige See bei Eisleben, der Eltonsee in der Nähe der Wolga, das Todte Meer und der durch die Ansiedelung der Mormonen bekannter gewordene Salt-Lake in Utah. Der grossen Verbreitung der Flötzformation, welche durch das Vorkommen von Steinsalz sich besonders auszeichnet, entspricht die grosse Anzahl von Salzquellen in Deutschland. Das Kochsalz findet sich ferner im Meerwasser gelöst als See- oder Meersalz, oder in den Polargegenden auf den Eisflächen in Körnerform abgeschieden, wo es den Namen Rassol führt. Endlich ist nicht unerwähnt zu lassen, dass das Chlornatrium bei gewissen chemischen Processen als Nebenprodukt auftritt, so z. B. in der Salpeterfabrikation aus Natriumnitrat und Chlorkalium.

Kochsalz aus Meerwasser. Das Meerwasser der verschiedensten Gegenden enthält wesentlich dieselben Bestandtheile, deren Menge durch den Untergrund des Meeres, durch die Verdünnung des Meerwassers an den Küsten und Mündungen der Flüsse durch Flusswasser, durch Eismassen in den Polargegenden u. s. w. bedingt wird.

Nachfolgende kleine Tabelle gibt z. B. unter 1 die Analyse des Mittelmeerwassers zwischen Corsica und Frankreich (15. Mai 1870), 2 die des von Worthing, eine englische Meile von der Küste (16. Juli 1869), 3 desgleichen von 59° 34′ nördl. Br. und 7° 18′ westl. Br., 4 schliesslich die Durchschnittswerthe von 23 Analysen (Milligramm im Liter) [1]).

gnostische Beschreibung des bayerischen Alpengebirges, Gotha 1861 S. 166; Balard, Dictionnaire de chemie industrielle, Paris 1864 Bd. 3 S. 361; Ph. Schwarzenberg, Die Technologie der chemischen Produkte, Braunschweig 1865 S. 63; A. v. Kripp, Chemische Untersuchung der ost- und westgalizischen Salzgebirgs- und Salinenprodukte, 1867; B. Kerl, Grundriss der Salinenkunde, Braunschweig 1868; J. 1880. 370; 1881. 198; 1882. 295; 1883. 296; 1884. 325.

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 117; Journ. f. prakt. Chem. 19. 401.

Organischer Kohlenstoff	1,95	1,94	6,47	2,78
Organischer Stickstoff	0,88	2,07	1,34	1,65
Ammoniak	0	0,02	0,22	0,06
Stickstoff als Nitrate und Nitrite	0,26	0,05	0,30	0,33
Gesammtstickstoff	1,14	2,14	1,82	2,04
Chlor	21875	19962	20281	19756
Gesammtrückstand	42885	39460	40740	38987
Veränderliche Härte	41,6	57,0	56,6	39,1
Gesammthärte	620,0	813,4	711,2	637,6
Temperatur	—	18,1°	12,2°	—

Das in den verschiedenen Meeren aufgelöste Salz ist, wie folgt, zusammengesetzt:

	Kaspisches Meer	Schwarzes Meer	Ostsee	Nordsee durchschnittl. von 7 Stellen	Mittell. Meer durchschnittl. von 3 Stellen	Atlant. Ocean durchschnittl. von 3 Stellen	Todtes Meer durchschnittl. von 5 Stellen
Feste Salzmasse	0,63	1,77	1,77	3,31	3,37	3,63	22,30
Die gelösten festen Bestandtheile enthalten in 100 Thln.							
Chlornatrium	58,25	79,39	84,70	78,04	77,07	77,03	36,55
Chlorkalium	1,27	1,07	—	2,09	2,48	3,89	4,57
Chlorcalcium	—	—	—	0,20	—	—	11 38
Chlormagnesium	10,00	7,38	9,73	8,81	8,76	7,86	45,20
Bromnatrium und -Magnesium	—	0,03	—	0,28	0,49	1,30	0,85
Calciumsulfat	7,78	0,60	0,13	3,82	2,76	4,63	0,45
Magnesiumsulfat	19,68	8,32	4,96	6,58	8,34	5,29	—
Calcium- und Magnesiumcarbonat	3,02	3,21	0,48	0,18	0,10	—	—
Stickstoffh. u. bituminöse Substanzen	—	—	—	—	—	—	1,00

Man erhält das Kochsalz aus dem Meerwasser in sog. Salzgärten durch Verdunstung; mit Hülfe von Frost oder mit Hülfe von Brennmaterial.

Salzgärten. Die Gewinnung des Kochsalzes aus dem Meerwasser in den Meersalinen[1]) mit Hülfe von Salzgärten erstreckt sich in Europa in den am Atlantischen Ocean gelegenen Ländern (Frankreich, Spanien, Portugal) nur bis zum 48° nördl. Breite. Ausser den Küsten des Oceans wird von Seiten Frankreichs und Spaniens die Meersalzgewinnung am Mittelmeere, Italiens am thyrrhenischen und adriatischen Meere, Oesterreichs in Istrien und Dalmatien betrieben. Die in den Salzgärten verbleibende Mutterlauge wird auf Chlorkalium (vergl. S. 155), Glaubersalz und Magnesiasalze verarbeitet, nach einem Verfahren, welches ursprünglich von Hermann in Schönebeck herrührt und in Frankreich von Balard eingeführt und von Usiglio und Merle verbessert wurde (J. 1865. 296).

Bei der Meersaline Giraud in Südfrankreich sind nach G. Lunge die Verdunstungsbehälter so angelegt, dass sie sich concentrisch um einen grossen, fast genau in der Mitte des Teiches befindlichen Behälter, die „Cuvette", gruppiren, welcher zugleich die tiefste Stellung einnimmt. Dieser Teich von etwa 1250 Hektar Oberfläche hatte von vorn herein eine für den Zweck einer Saline sehr günstige Beschaffenheit, nämlich einen thonigen Boden, der fast ganz horizontal lag und nur eine schwache Neigung gegen die Mitte hin besass, so dass man ihn ohne alle Schwierigkeit durch niedrige Zwischenmauern in einzelne Behälter theilen und diese so ausdehnen konnte, dass das aus dem ersten Sammelteiche, dem „Étang de la Galère", stammende Wasser sich nach und nach von den am Rande gelegenen Behältern in den ein wenig tieferen Mittelbehälter, die Cuvette, begibt. Hierbei concentrirt sich das anfangs 3,6° B. zeigende Meerwasser und lässt dabei von 16° B. ab erhebliche Mengen von Gyps fallen, welche nach einigen Jahren immer wieder entfernt werden müssen. Man regulirt die Speisung mit einer grossen

1) J. 1881. 199; 1883. 290.

Pumpe so, dass die durch Verdunstung entstehende Soole, wenn sie in der Cuvette angekommen ist, schon 25° B. zeigt. Man kann rechnen, dass 1 Kubikmeter Seewasser sich jetzt auf 102 Liter concentrirt hat und dass dieser Process, der im Mai anfängt, im Durchschnitte bei günstigem Wetter 150 Tage dauert. Mehr noch als durch Sonnenschein wird die Schnelligkeit der Verdampfung durch den Mistral (Wind) befördert, unter dessen Herrschaft oft täglich 1 Kubikmeter Wassertiefe verdunstet, d. h. auf 1500 Hektar 150 000 Kubikmeter Wasser.

Aus der sogen. Cuvette fliesst die Soole von 25° B. durch einen Kanal nach den im Norden der Anlage gelegenen Aussalzbehältern oder Salzbeeten (tables salentes), muss aber in diese durch eine Pumpe gehoben werden. Diese Salzbeete sind auf einer ganz wenig geneigten Fläche angelegt, so dass jedes einzelne derselben für sich einen so gut wie horizontalen Boden hat, immerhin aber ein ganz langsames Fliessen der Soole, die natürlich zuerst in den höchst gelegenen Behälter eintritt, durch die ganze Reihe derselben hindurch bewerkstelligt werden kann. Sie sind aus fest gewalztem und gestampftem Thone 140 Meter lang und breit, 30 Centimeter tief hergestellt. Die Ränder bilden schmale Wege, welche an den nöthigen Stellen durchbrochen sind, um die Behälter mit einander in Verbindung zu setzen, unter Regulirung mit einfachen Holzschützen. 4 Reihen von je 8 Stück bedecken eine Oberfläche von 60 Hektar. Diese Anlage dient zur Concentration der Soole von 25 auf 27° B., was sich vollzieht, indem sie in einer Schicht von 10 Centim. Tiefe langsam durch die ganze Reihe der Behälter hindurchfliesst. Während der Nacht wird der Strom unterbrochen, weil da die Verdunstung zu unbedeutend ist. Von 25,6° B. an beginnt die Ausscheidung von Kochsalz und bis 27° B. fällt dieses noch von erster Güte aus. Im Durchschnitte kann man bei guter Jahreszeit täglich auf die Abscheidung einer Schicht Salz von 1 Millim. Dicke rechnen, entsprechend einer Verdunstung von 6 bis 7 Millim. Wasser. Solches Salz erster Güte findet sich also zu Ende der Betriebszeit in allen Behältern dieser Reihe und zwar liefert 1 Hektar eine 30 bis 55 Millim. starke Schicht im Gewichte von über 800 Tonnen, die 60 Hektar somit etwa 50 000 Tonnen Salz. Sämmtliche Salzbeete erfordern zu ihrer Bedienung nur 2 Arbeiter, so dass das Salz, ehe es wirklich herausgenommen wird, fast nichts kostet. Die Verdunstung auf den Salzbeeten dauert etwa 50 Tage und die Ernte des Salzes beginnt gewöhnlich Anfang August. Sie dauert 4 bis 5 Wochen. Man lässt hierzu die Mutterlaugen, welche noch in den Behältern stehen, durch Tieferstellen der Schützen schnell nach dem Orte ablaufen, aus welchem sie für weitere Verarbeitung weggepumpt werden. Die zurückbleibende Salzschicht wird von den Arbeitern in Haufen (gerbes, javelles) von 7 bis 8 Tonnen zusammengehäuft, einige Tage abtropfen gelassen und dann diese auf den Salzhaufen entleert. Diese (tas de sel, camelles) sind durch Bohlen begrenzt, haben unten eine Breite von 18 Meter, eine senkrechte Seitenhöhe von 1,35 Meter und darüber aufsteigend eine Böschung von 6,15 Meter Pfeilhöhe, also im Ganzen 7,5 Meter Höhe. Da die Entleerung der Behälter und Aufschichtung des Salzes nur 40 Pfennig für 1 Tonne kostet, so werden die Salzhaufen nicht bedeckt, um den Regen abzuhalten, weil dies mehr kosten würde als der etwa 7 Procent des Salzes im Jahre betragende Verlust durch Regenwasser, um so mehr hierdurch auch noch die Güte des Salzes durch Auswaschen des Chlormagnesiums erhöht wird.

Die Mutterlauge von 27° B., von welcher aus 1 Kubikmeter Meerwasser 64 Liter bleiben, concentrirt sich in einem besonderen Systeme von wiederum 60 Hektar Flächenraum, aber mit bedeutend kleineren Beeten als das vorige, durch Sonnenwärme bis auf 35° B. 15 Hektar Bodenfläche dienen zur Concentration von 27° auf 28,5°, wobei Salz 2. Güte fällt; 27 Hektar zur Concentration von 28,5° auf 31°, wobei Salz 3. Güte fällt; 10 Hektar zu der von 31° auf 32,5°, wobei man Salz 4. Güte bekommt. Wie die folgenden Analysen zeigen, wird dieses Salz immer ärmer an Chlornatrium und reicher an Magnesiumsulfat; es dient in anderen Salinen als Fabrik-, Vieh- und Pökelsalz, wird aber in Giraud weggeworfen und zu Ende der Betriebszeit in den Behältern selbst wieder aufgelöst. Nach J. Naville hatte das Salz einer in der Nähe von Giraud gelegenen Saline (Étang de Berre) folgende Zusammensetzung:

	1. Speisesalz Absatz von 25 bis 27° B.	2. Salz für die Fabriken von 27 bis 29° B.	3. Salz zum Einsalzen (Pökeln) 29 bis 32,5°.
$CaSO_4$	1,115	0,621	0,440
$MgSO_4$	0,221	0,506	0,612
KCl	—	Spur	0,122
$MgCl_2$	0,100	0,377	1,300
Unlöslich	0,050	0,030	0,050
H_2O	1,400	4,201	5,758
NaCl	97,100	94,212	91,217
	99,986	99,947	99,499

Endlich dienen noch 7 Hektar zur Verdunstung von 32,5 auf 35° und hier setzen sich nun die Sels mixtes, ein Gemenge von Chlornatrium mit beinahe seinem Aequivalente an

Magnesiumsulfat ab, welches in der Fabrik zur Verarbeitung kommt. Die jetzt noch bleibende Mutterlauge wird in grosse, aus Cementbeton erbaute Behälter von 2 Hektar Oberfläche und 4 Meter Tiefe gepumpt, wo sie über den Winter bleibt und dabei, wenn die Temperatur bis auf nahe + 12° gefallen ist, krystallisirtes Bittersalz absetzt. Sinkt die Temperatur unter 12°, so krystallisirt schon Carnallit mit aus; man lässt daher im strengen Winter eine Schicht süssen Wassers auflaufen, welche sich mit der Mutterlauge nicht mischt und dieselbe vor weiterer Abkühlung bewahrt. Die Lauge, deren Grädigkeit durch das Auskrystallisiren des Magnesiumsulfates von 35 auf 33° zurückgeht, kommt zur weiteren Verarbeitung in die Fabrik; von 1 Kubikmeter Meerwasser sind jetzt nur noch 16 Liter Lauge übrig geblieben.

Die von Balard angegebene, von Merle (vgl. J. 1868. 285) und Pechiney (J. 1880. 271) verbesserte Verarbeitung der Laugen ist neuerdings namentlich in Bezug auf die Sels mixtes vervollkommnet. Enthalten dieselben nicht so viel schwefelsaures Magnesium, als der Gleichung $2NaCl + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCl_2$ entspricht, so wird Bittersalz, im entgegengesetzten Falle wird Kochsalz zugesetzt. Man löst das Gemisch zu einer Stärke von 30° B. auf, so weit diese Lösung nicht bei der Entwässerung des Glaubersalzes schon fertig erhalten wird, und kühlt diese Flüssigkeit mit einer Carré'schen Eismaschine auf 6° ab. Die Umsetzung der Lösung von Kochsalz und Magnesiumsulfat in eine Lösung von Chlormagnesium und in Glaubersalz, das sich in klein krystallisirtem, schlammigem Zustande ausscheidet, geht leicht in dem ersten Kasten vor sich. Das Glaubersalz wird ausgeschleudert und kommt dann zu der erwähnten Entwässerung durch Zusatz von 45 Proc. Sels mixtes und Erwärmen auf 80°, wobei wasserfreies Sulfat entsteht. Diese Reaction vollzieht sich nur oberhalb einer Temperatur von 33°, weshalb die Abkühlung bis zuletzt nicht unter diesen Punkt gehen darf. Man schleudert den noch warmen Brei aus und wäscht mit etwas Wasser nach, worauf (immer noch bei einer Temperatur von über 33°) ein Sulfat mit nur 4 Proc. Wasser und fast völlig frei von Magnesiumsalz erhalten wird. Die entstehende Lösung der Sels mixtes ist ja gerade die, welche man sonst machen müsste, um sie durch Abkühlung wieder wie oben in Glaubersalz und Chlormagnesium umzusetzen, so dass die ganze Operation der Entwässerung so gut wie gar nichts kostet. Ein Auflösungscylinder von 2 Meter Durchmesser und 1,3 Meter Höhe und eine kleine Schleuder bilden den ganzen Apparat zur Darstellung von täglich 13 Tonnen Sulfat.

Um aus den Mutterlaugen, welche während des Winters Bittersalz ausgeschieden haben, Chlorkalium als Carnallit auszuscheiden, müssen beide in möglichst concentrirter heisser Lösung zusammenkommen. Einerseits verdampft man die Mutterlauge in einem Porion'schen Ofen mit zwei Flügelwellen bis zu dem Punkte, wo sie schon in der Hitze Salz auszuscheiden beginnt. Sie zeigt dann 34° B., heiss (bei 80°) gemessen. Vor dem Eintritte in den Ofen wird die Lauge in Schlangenröhren durch heisse Carnallitlauge vorgewärmt. Andererseits dampft man als Nebenprodukt erhaltene Chlormagnesiumlösung in gewöhnlichen flachen Salzpfannen auf 40° B., heiss gemessen, ab und lässt dann beide Laugen gleichzeitig in einen kleinen eisernen Mischkessel laufen, so dass aber jedenfalls ein Ueberschuss von Chlormagnesium vorhanden ist. Das Gemisch wird unmittelbar durch eine Kreiselpumpe in einen grossen, etwa 5 Meter hohen Cylinder mit kegelförmig zulaufendem Boden gepumpt, in welchem sich noch in der Hitze eine erhebliche Menge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat als Sels mixtes absetzt, weil ihre Löslichkeit durch den Ueberschuss von Magnesiumchlorid selbst in der Hitze zu gering geworden ist. Dieser Salzschlamm wird durch ein Becherwerk aus dem kegelförmigen Boden des Gefässes herausgehoben, abtropfen gelassen und mit den Sels mixtes der Salzbeete verarbeitet. Die von Salzschlamm befreite heisse Lauge enthält noch alles Kalisalz, welches aber beim Abkühlen in Form von Carnallit herauskrystallisirt, wenn man die Lauge hinter einander durch 3 grosse Blechkästen fliessen lässt, in welchen kalte Mutterlauge aus dem Winterbehälter in Schlangenröhren den entgegengesetzten Weg macht und dadurch zur Abdampfung in Porion'schen Oefen vorgewärmt wird. Das meiste Chlormagnesium bleibt in der Mutterlauge, die man zum Theile durch Eindampfen concentrirt und von Neuem zum Ausfällen des Kalisalzes gebraucht, zum Theile aber fortlaufen lässt.

Der so entstehende Carnallit ist ein feiner Schlamm und ist daher viel leichter durch Wasser zu zersetzen wie der zu Stassfurt als Mineral gewonnene. Es genügt schon, ihn mit einer zu seiner Lösung ganz ungenügenden Menge Wasser zu verrühren, um ihn zu spalten, wobei das Chlormagnesium in Lösung geht und das Chlorkalium in fester Form zurückbleibt. Der rohe, 20 Proc. Kalium enthaltende Schlamm wird zuerst mit der bei der zweiten Operation entstehenden Lauge verrührt und dadurch theilweise zersetzt, so dass der Chlorkaliumgehalt des festen Rückstandes auf 40 Proc. kommt. Die dabei entstehende, natürlich an Kali ziemlich reiche Lauge dient nach dem nöthigen Eindampfen in dem Porion'schen Ofen von Neuem zum Fällen von Carnallit, so dass ihr eigener Kaligehalt nicht verloren geht. Der 40 procentige Rückstand wird nun ein zweites Mal, jetzt aber mit frischem Wasser verrührt und dadurch, je nach dem

Verkaufszwecke, auf 65 bis 82 Proc. Chlorkalium gebracht, während die entstehende Lauge zu der eben erwähnten ersten Wäsche des rohen Carnallits dient.

Mit Hülfe von Frost. Auch durch Frost lässt sich aus dem Meerwasser das Kochsalz gewinnen, da eine Lösung von Kochsalz bei einer Temperatur von einigen Graden unter dem Gefrierpunkte des Wassers sich spaltet in fast reines gefrierendes Wasser und in eine flüssigbleibende reichhaltigere Soole. Entfernt man das Eis und setzt man die Flüssigkeit von Neuem der Kälte aus, so lässt sich wieder ein Theil ihres Wassers als Eis entfernen und man erhält endlich eine Salzsoole, aus welcher sich durch schwaches Eindampfen schon Kochsalz ausscheidet. Um ein reineres Produkt zu erhalten, reinigt man die Soole vor dem Eindampfen durch Kalk, wodurch die Magnesiasalze zersetzt werden.

Mit Hülfe von Brennmaterial. Das mit Hülfe von Brennmaterial aus dem Meerwasser dargestellte Kochsalz *(sel ignifère)* wird in der Normandie, besonders zu Avranchin, in den Laverien auf folgende Weise gewonnen. Man benutzt dort den salzhaltigen Sand an der Meeresküste, um das Seewasser mit dem darin enthaltenen Salze zu sättigen. Das so erhaltene salzreiche Seewasser wird darauf abgedampft. Häufig wird am Ufer ein Damm oder Wall von Meeressand aufgeworfen, welcher zur Zeit der höchsten Flut vom Meere überflutet wird. In der Zwischenzeit von einer Flut zur andern wird der Sand theilweise trocken und bedeckt sich an der Oberfläche mit einer Efflorescenz von Seesalz. Nur der vollkommen trockene Sand wird gesammelt und zwar täglich zwei bis drei Mal an der nämlichen Stelle. Um den Sand auszulaugen, werden hölzerne Kästen angewendet, deren Böden aus schwachen Brettern bestehen, die man mit Strohschichten bedeckt. Die Kästen werden mit dem salzhaltigen Sand gefüllt und über denselben in jeden Kasten Seewasser gegossen. Die Soole wird in flachen viereckigen Bleipfannen eingesotten. Während des Siedens wird fleissig abgeschäumt und von Zeit zu Zeit neues Salzwasser nachgefüllt, bis das Salz sich krystallisch auszuscheiden beginnt. Ist dieser Zeitpunkt gekommen, so setzt man noch eine kleine Menge Salzwasser hinzu, um die Bildung von neuem Schaum zu bewirken, welchen man wieder entfernt. Hierauf wird unter fortwährendem Umrühren die Masse zur Trockne gebracht. Die so erhaltene fein zertheilte, aber höchst unreine Masse wird in einem Korbe über die Siedepfanne aufgehängt. Durch die Einwirkung der Wasserdämpfe werden die zerfliesslichen Salze — Chlormagnesium und Chlorcalcium — zum grössten Theile entfernt. Darauf bringt man das Salz in ein Magazin, dessen Boden aus durch Auslaugen gereinigtem, trocknen und festgestampften Sand besteht. Hier vollendet sich die Reinigung des Salzes von den zerfliesslichen Salzen, wodurch es noch gegen 20 bis 28 Proc. an Gewicht verliert. Das so erhaltene Salz ist weiss und ziemlich rein. 700 bis 800 Liter Salzwasser liefern, je nach dem Salzgehalt des angewendeten Sandes, 150 bis 225 Kilogrm. Salz.

Zu Ulverstone in Lancashire wendet man jetzt noch ein Verfahren zur Gewinnung des Seesalzes aus dem Meerwasser an, welches dem französischen sehr ähnlich ist. Eine andere Methode ist zu Lymington an der Küste von Hampshire, so wie auf der Insel Wight gebräuchlich; sie besteht darin, das Seewasser durch natürliche Verdampfung etwa bis zu $^1/_6$ des ursprünglichen Volumens zu concentriren und die erhaltene Soole in gewöhnlicher Art in Pfannen zu verdampfen. Das Concentriren geschieht in den sogenannten Sonnenwerken oder Auswerken, welche mit den gewöhnlichen Salzgärten übereinstimmen und sich von diesen nur dadurch unterscheiden, dass das concentrirte Meerwasser nicht bis zur Ausscheidung des Salzes in den Behältern stehen bleibt. In und bei Liverpool gewinnt man den Salzgehalt des Meerwassers auf die Weise, dass man sich desselben zum Auflösen des zu raffinirenden Steinsalzes bedient. An der Ostküste Englands gestattet es der niedrige Preis der Steinkohlen, das Meerwasser durch unmittelbares Versieden auf Kochsalz zu benutzen, ohne es vorher durch Verdunstung zu concentriren. Aus den Salzseen (vergl. Seite 153) scheidet sich während der heissen Jahreszeit Salz mitunter in so grossen Mengen ab, dass es wie eine Kruste den Boden bedeckt. Der Eltonsee allein liefert jährlich auf diese Weise 20 Millionen Kilogrm. Salz. Grosse Mengen Salz werden ferner aus dem *Salt-Lake* in Utah gewonnen.

Englisches Exportsalz (I) und raffinirtes Istriaer Salz (II) enthielten:

	I	II
Schwefelsaures Calcium	1,729	0,730
Schwefelsaures Magnesium	0,110	0,126
Chlormagnesium	0,186	0,198
Chlornatrium	97,327	98,051
Wasser	0,561	0,600
In Wasser unlöslicher Rüchstand	0,115	0,098
	100,028	99,803

Der unlösliche Rückstand besteht aus kohlensaurem Calcium, Thon und Eisenoxyd.

Gewinnung des Steinsalzes. Das **Steinsalz** ist sehr häufig von Anhydrit, Thon und Mergel begleitet. Nicht selten findet sich das Steinsalz in unregelmässigen stockförmigen Massen eingeschlossen, welche im Wesentlichen aus Thon bestehen (Salzthon); oder es werden die Salzmassen durch Mergellager (Haselgebirge) eingeschlossen und von anderen Gebirgsarten getrennt. Im Steinsalze selbst befinden sich zuweilen andere Mineralien abgesondert, so z. B. der **Brongniartin** ($Na_2SO_4 + CaSO_4$) bei Villarubia in Spanien, und die in wirthschaftlicher Beziehung so überaus bedeutungsvollen Mutterlaugensalze der Steinsalzlager in und bei **Stassfurt** (S. 154) und Kalucz.

Die Zusammensetzung des Steinsalzes zeigt sich aus folgenden Analysen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Chlornatrium	90,23	99,85	99,93	91,78	98,14	99,63
Chlorkalium	—	—	—	—	Spur	0,09
Chlorcalcium	—	Spur	—	0,25	—	0,28
Chlormagnesium	0,45	0,15	0,07	0,09	—	—
Calciumsulfat	0,72	—	—	1,19	1,86	—
Kaliumsulfat	1,35	—	—	1,35	—	—
Magnesiumsulfat	0,61	—	—	1,21	—	—
Unlösliches	5,88	—	—	2,49	—	—

I. Steinsalz von Velicka in Galizien, II. weisses und III. gelbes Steinsalz von Berchtesgaden, IV. von Hall in Tyrol, V. Knistersalz von Hallstadt, VI. Steinsalz von Schwäbischhall.

Das sogenannte **Knistersalz**, welches zu Wieliczka in krystallinisch-körnigen Massen vorkommt, hat die Eigenthümlichkeit, bei der Auflösung in Wasser unter kleinen Detonationen Gas zu entwickeln. Die mikroskopischen Höhlen, in denen sich das Gas eingeschlossen befindet, erleiden allmählich in dem Maasse, als das Salz sich löst, eine Verdünnung ihrer Wände, die das Gas sehr bald befähigt, die Wände unter Explosion zu durchbrechen und zu entweichen. Das entweichende Gas ist entzündlich. Es besteht aus comprimirten Kohlenwasserstoffgasen, welche, wenn das Knistersalz von unterirdischen Wassern aufgelöst, zum Theil als Gas zum Ausströmen gelangen, theils im verdichteten Zustande als Petroleum ausfliessen. Beachtenswerth ist, wie schon oben erwähnt, das gleichzeitige Vorkommen von Petroleum und Steinsalz an vielen Orten.

Gewinnung der Salzsoolen. Die **Salzsoolen** finden sich in der Natur in den Salzquellen. Neuerdings hat man sich den Salzlagern, welche die süssen Quellen in Salzquellen überführen, durch **Bohrlöcher** zu nähern oder dieselben zu erreichen gesucht. Die Bohrlöcher sind mithin künstlich dargestellte Soolquellen von solcher Reichhaltigkeit, dass vielfach die Benutzung der schwachen natürlichen Salzquellen überflüssig wird.

Da die meisten natürlichen Soolen zu salzarm sind, um sofort versotten werden zu können, sondern erst durch den Gradirproces einen Theil ihres Wassergehaltes verlieren müssen, so ist es beim Heben der Soole aus dem Brunnen am vortheilhaftesten, dieselbe sogleich auf die Gradirhäuser zu heben. Aelter als die Gewinnung der gesättigten Salzsoole mit Hülfe von tiefen Bohrlöchern ist die Darstellung der gesättigten Soolen auf der Salzlagerstätte in den sogenannten **Sinkwerken**, Wöhren oder Sulzenstücken. Das älteste Verfahren zum Auslaugen des steinsalzhaltenden Salzthones bestand darin, in den Salzthon eine Grube oder eine Cisterne auszugraben und diese mit Wasser auszufüllen. Nachdem das Wasser alles Salz aufgelöst hatte, wurde es ausgeschöpft und in Kesseln eingekocht. Das ausgelaugte Gebirge heisst **Heidengebirge**. Die aus den Sinkwerken abgelassene Soole bleibt zum Abklären einige Tage ruhig stehen, ehe sie versotten wird. Die Soole aus **Bohrlöchern** stammt entweder von einer fliessenden Salzquelle oder einem Soolbehälter im Steinsalzgebirge oder endlich davon her, dass Grubenwasser oder absichtlich eingeleitetes Tagewasser Steinsalz im Gebirge auflöste. Die aus den Bohrlöchern gehobene Soole ist meist durch Schlammtheilchen von Salzthon oder von Gyps getrübt. Die Soole muss deshalb einige Zeit zum Abklären stehen bleiben, ehe sie zum Sieden verwendet wird. Zum Fortleiten der Soole wendet man hölzerne und gusseiserne Röhren, früher auch Bleiröhren an[1]).

1) In Berchtesgaden (Oberbayern) wird die überschüssige Sinkwerksoole nach Reichenhall geleitet, mit der dortigen Quellsoole gattirt und auf den drei Salinen Reichenhall, Traunstein und

Man theilt je nach der Art der Verunreinigung die Soolen in zwei Klassen, die Soolen erster Klasse sind mit schwefelsauren Salzen (Bittersalz, zuweilen auch Glaubersalz) und mit Chlormagnesium und Chlorkalium verunreinigt, die Soolen zweiter Klasse enthalten neben dem Kochsalz Chlorcalcium und Chlormagnesium. Die Soolen, besonders diejenigen, welche durch Torfgründe oder Braunkohlenlager fliessen, enthalten färbende organische Substanzen (Humussäure, Quellsäure, Quellsatzsäure), welche störend auf den Betrieb einwirken können. Da die Kohlensäure einen nie fehlenden Bestandtheil der Soolen ausmacht, so erklärt sich auch der Gehalt der Soolen an Ferrocarbonat. Das in den Salzquellen sich findende Chlorkalium rührt von den Sylvinen, Carnalliten und Kainiten her, die in den oberen Schichten vieler Steinsalzlager sich finden mögen. Das eben so wie in dem Meerwasser ein sehr geringer Theil des Chlors der Chlormetalle in allen Soolen durch Brom (seltener durch Jod) ersetzt ist, steht durch zahlreiche Analysen fest. Da Jod- und Brommagnesium wegen ihrer grossen Löslichkeit im Wasser in der Mutterlauge zurückbleiben, so bot letztere das Material zur Ausscheidung des Broms (wie in Kreuznach und Schönebeck), bis seit 10 bis 12 Jahren die Mutterlauge von der Verarbeitung der Carnallite in Stassfurt behufs der Bromfabrikation die Salinenmutterlauge für industrielle Zwecke überflüssig gemacht hat (S. Brom).

Darstellung des Kochsalzes aus den Soolen. Die Gewinnung des Kochsalzes aus den Soolen[1]) zerfällt in die Anreicherung der Soolen und in das Versieden der siedewürdigen Soole.

Die Anreicherung der Soolen. Die natürlichen Soolquellen enthalten selten so viel Kochsalz, dass sie siedewürdig erscheinen. Es folgt daraus die Nothwendigkeit, ihren Salzgehalt zu erhöhen (die Soole anzureichern), was entweder geschehen kann durch Auflösen von Salz (Steinsalz), welches im natürlichen Zustande oft nicht zu verwenden ist und deshalb dem Reinigungsprocess unterworfen werden muss, oder durch Verminderung des Wassergehaltes ohne Anwendung von Brennmaterial. Ob das Anreicherungsmittel Steinsalz oder Meersalz oder gesättigte künstliche Salzsoole; ob ferner das Auflösungsmittel schwache Quellsoole oder Meerwasser oder eine nicht gesättigte Bohrloch- oder Sinkwerksoole ist, hat auf die Bereitung der Soole keinen Einfluss. Bedient man sich zur Anreicherung der Quellsoole zugleich des Steinsalzes und der Gradirung, so ist es am zweckmässigsten, das zur Anreicherung anzuwendende Steinsalz unter die Dornenwände des letzten Gradirfalles zu bringen.

Durch Gradiren. Die Anreicherung einer Soole durch Verminderung des Wassergehaltes heisst das Gradiren der Soole. Diese Anreicherung kann geschehen durch Frostkälte (Eisgradirung) oder durch Verdunsten des Wassers (eigentliche Gradirung). Die eigentliche Gradirung durch Verdunstung eines Theiles des Wassers ist *a*) Sonnengradirung, *b*) Tafelgradirung, *c*) Dach- oder Pritschengradirung, *d*) Tröpfelgradirung.

Die Sonnengradirung wird bei der Gewinnung des Seesalzes in den Salzgärten angewendet und geschieht auch in den Salzseen Russlands, aus welchen das Salz blos durch Verdunsten des Wassers mittels der Sonnenwärme ausgeschieden wird. Setzt man die Sonnengradirung bis zur Aussonderung des Salzes fort, so nennt man das so erhaltene Salz Sonnensalz (J. 1881. 199). Die Tafelgradirung, eine zu Reichenhall versuchsweise angewendete Verdunstungsmethode, besteht darin, die zu gradirende Soole langsam aus staffelförmig unter einander gestellten Reihen von Kasten herabfliessen zu lassen. Die Soole wird also bis in die oberste Reihe von Kasten gehoben, läuft aus dieser in die zweite Reihe, dann in die dritte, vierte Reihe u. s. f., bis sie endlich in die unterste Kastenreihe gelangt, aus welcher die Soole in einen Behälter läuft, um entweder zur Siedung abgegeben zu werden oder noch einmal zur weiteren Concentration die Kastenreihe durchzumachen. Die Vorzüge der Tafelgradirung vor der Sonnengradirung sollen darin bestehen, dass der Abdampfungsprocess beschleunigt wird. Bei

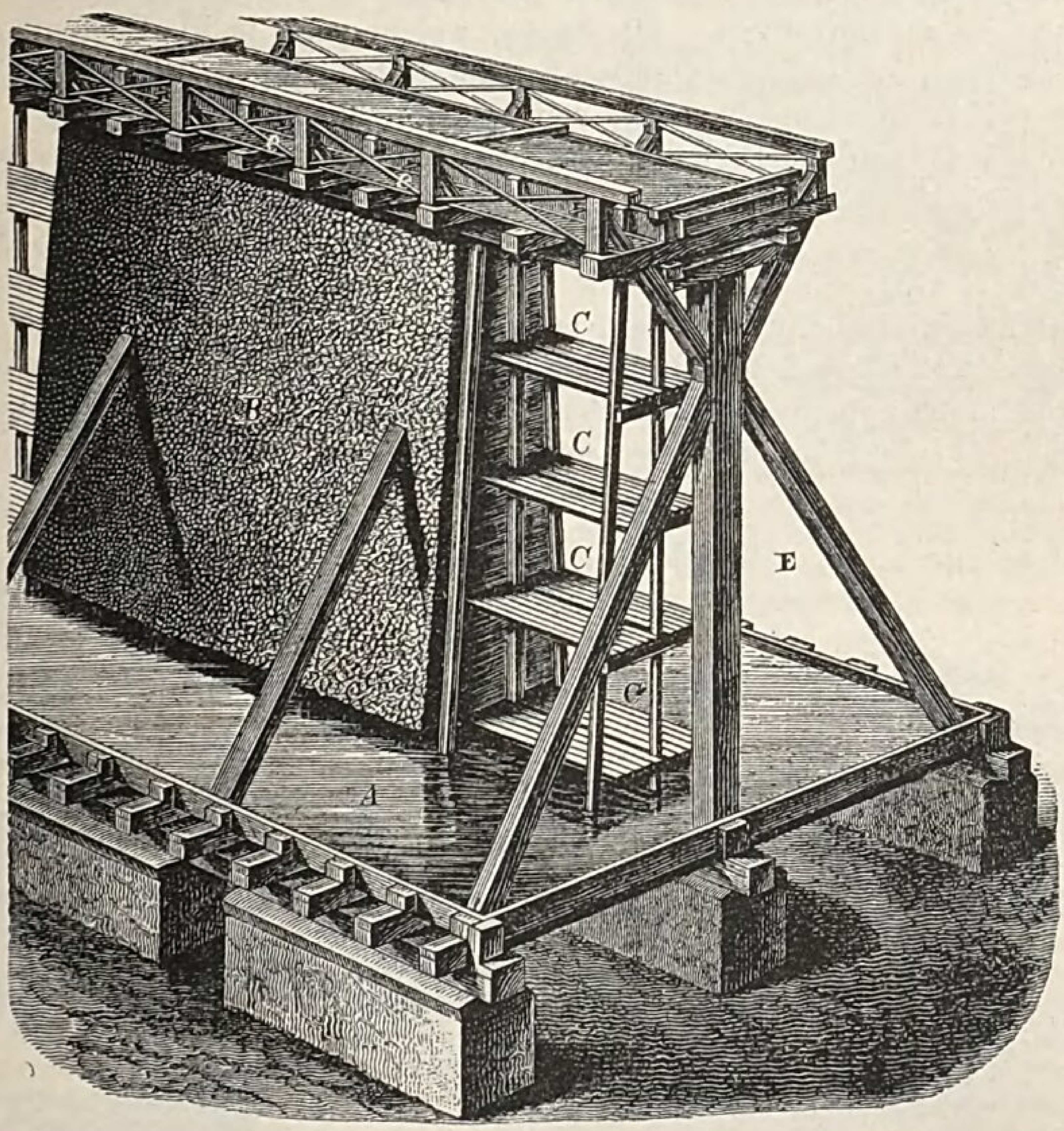
Rosenheim auf Salz verarbeitet. Die Länge der Soolenleitung von Berchtesgaden über Reichenhall nach Rosenheim beträgt 100 Kilometer, wozu noch eine fast 12 Kilometer lange Röhrenleitung vom Theilungspunkte bei Hammer bis nach Traunstein kommt, so dass eine 112 Kilometer lange Röhrenfahrt erforderlich gewesen, um die Verbindung zwischen sämmtlichen südbayerischen Salinen zu Stande zu bringen.

1) J. 1881. 200; 1882. 288; 1883. 299; 1884. 325.

der Dach- oder Pritschengradirung ist die Bedachung der Soolenbehälter nebenbei dazu benutzt worden, die in den Behälter zu leitende Soole auf der geneigten Fläche, welche die Bedachung der Behälter bildet, langsam niederfliessen zu lassen. An hellen Sonnentagen kann die dadurch bewirkte Anreicherung der Soole eine sehr bedeutende sein. Man hat ferner eine Seil- oder Strickgradirung vorgeschlagen, bei welcher die Soole an Seilen herabrinnt. Werden anstatt der Seile Streifen aus Leinwand angewendet, so heisst die Gradirung Coulissengradirung.

Dorn- oder Tröpfelgradirung. Die wichtigste Gradirung ohne Feuer ist die Tröpfel- oder Dorngradirung. Die Gradirhäuser oder Leckwerke haben Dornwände, aus Balkengerüsten *C* (Fig. 84) bestehend, deren Zwischenräume mit Dornen *B* (meist *Prunus spinosa*) ausgelegt sind. Jede Gradirwand, deren Länge sich nach der Grösse der Saline richtet, steht mit ihrem Fusse über einem aus Bohlen construirten wasserdichten Behälter *A* (dem Sumpfe oder Hälter), welcher die an den Dornen herabrinnende gradirte Soole aufzunehmen bestimmt ist.

Fig. 84.



Der obere Theil der Gradirhäuser ist zuweilen mit einem Dache versehen, häufig auch nicht. Auf dem Gradirhause läuft der ganzen Länge nach ein wasserdichter Kasten (der Tropfkasten oder Soolkasten) welcher mit Tropfhähnen *e* versehen, aus welchen die Soole auf die Dornen läuft. Die sogenannte Geschwindstellung ist eine Umstellungsvorrichtung, welche den Zweck hat, die Soole bei geänderter Richtung des Windes auf die entgegengesetzte Seite der Dornwände zu leiten. Man lässt die Soole wiederholt von den Gradirwerken herabfallen. Die Soole kann durch das Gradiren bis zu 26 Proc. Salzgehalt angereichert werden, obgleich eine solche Löthigkeit auf wenigen Salinen erreicht wird.

Die Tröpfelgradirung ist nicht nur ein Anreicherungsprocess, sondern auch ein Reinigungsprocess, indem ein Theil der Verunreinigungen auf den Dornen der Wände als Dornstein zurückbleibt. Die Beschaffenheit dieses Steines hängt zwar von der Zusammenstellung der Quellsoole ab, doch ist seine Zusammensetzung ziemlich übereinstimmend. Meist

besteht er nur aus Gyps und auf dem ersten Soolfalle aus Calciumcarbonat, wenn die Soole viel Calciumbicarbonat aufgelöst enthielt. Wenn nach einigen Jahren der Dornstein zu stark wird, müssen die Dornen herausgenommen und durch frische ersetzt werden. Der Dornstein wird im getrockneten und gemahlenen Zustande als Düngemittel verwendet. In den Sümpfen, welche die gradirte Soole aufnehmen, setzt sich ein dicker Schlamm ab, Zunder oder Sinter genannt. Er besteht aus Gyps, Calciumcarbonat und Eisenoxydhydrat. Die Tröpfelgradirung hat in neuerer Zeit, seitdem die Bohrlöcher fast allenthalben siedewürdige Soole liefern, viel von ihrer Bedeutung eingebüsst.

Das Versieden der Soole.

Die Aufgabe des Siedeprocesses ist, möglichst viel reines und trocknes Salz mit einem gegebenen Brennstoff aus der Soole darzustellen.

Die ältesten Siedeeinrichtungen waren kesselartige Gefässe. Gegenwärtig wendet man Siedepfannen aus zusammengenieteten Eisenblechplatten an, deren Länge etwa 10 Meter, deren Tiefe 0,6 Meter beträgt. Die Pfannen sind mit einem Dampfmantel (Brodemfang) versehen, welcher oberhalb des Daches ausmündet und die Wasserdämpfe in die Luft führt. Die Soole, welche man in die Siedepfanne bringt, enthält, je nachdem sie gradirte Quellsoole oder Rohrsoole ist, 18 bis 26 Proc. Salz; die Pfannen werden damit bis zur Höhe von 0,3 Meter angefüllt.

Neuerdings werden die Pfannen vielfach mit Gasfeuerung versehen[1]). Bei der von Heupel gebauten Feuerung in Aussee sind die Sudpfannen *Z* 17,1 Meter lang, 7,6 Meter breit, so dass je eine Heizfläche 130 Quadratm. beträgt, für welche 3 Generatoren *A* (Fig. 85 und 86) mit Rosten *T* und *P* nach der Breite der Sudpfanne gleichmässig vertheilt hergestellt wurden. Die Regelung der Gasentwickelung geschieht mittels gut schliessender Luftklappen in der Thüre *E* vor dem Aschenraum *D*. Der Gasverbrennungsapparat, welcher vom Füllschacht *A* durch eine einfache Gewölbsgurte getrennt ist, besteht aus einem aus feuerfesten Ziegeln hergestellten, nahezu

Fig. 85.

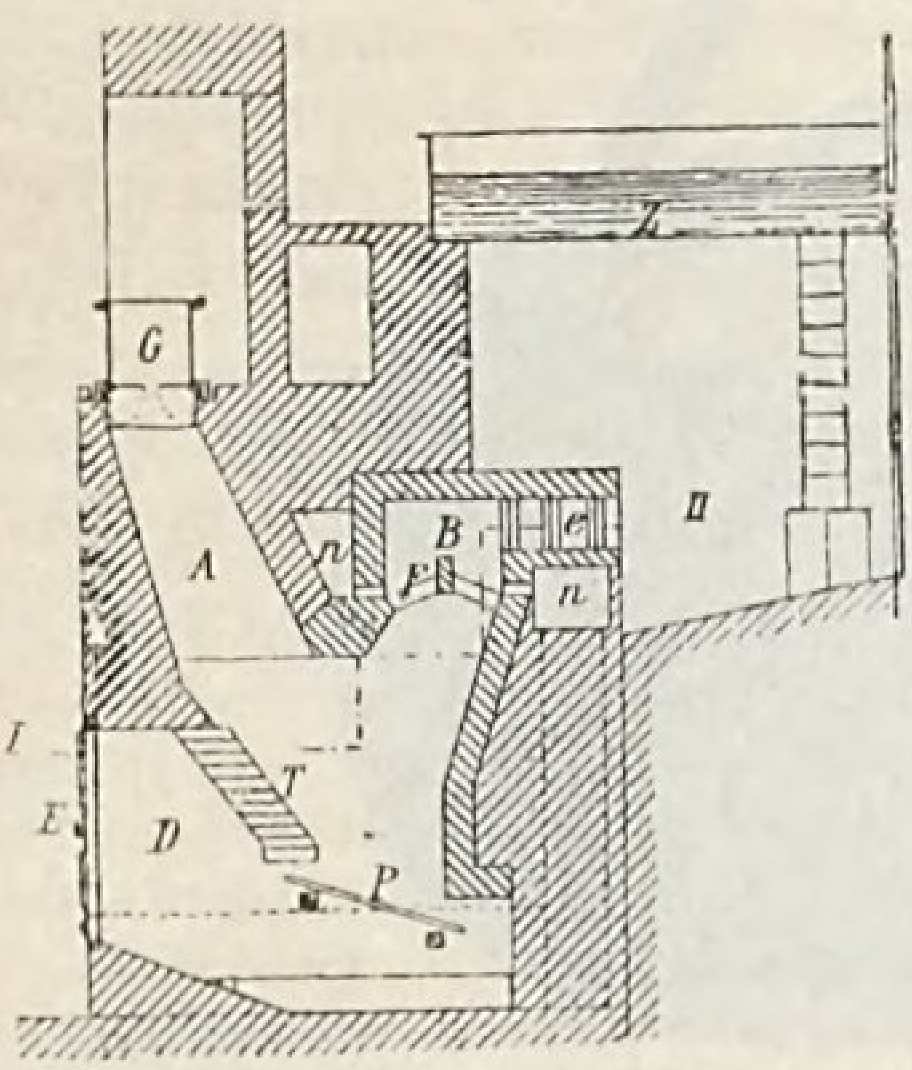


Fig. 86.

Schnitt I-II.

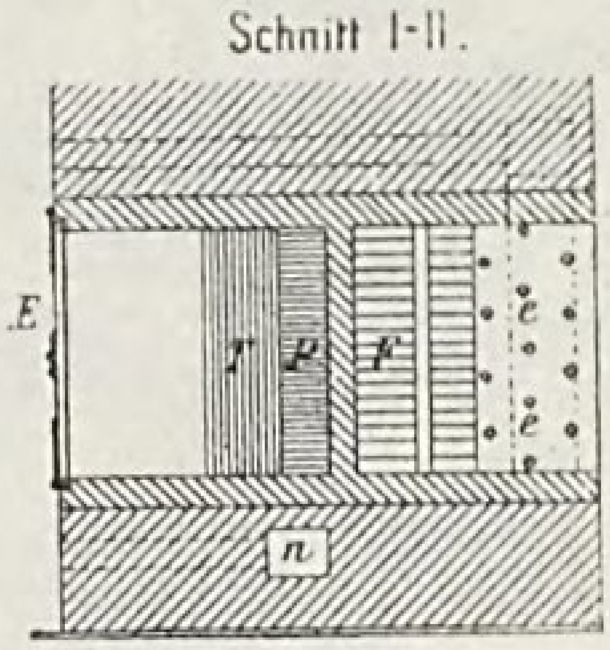
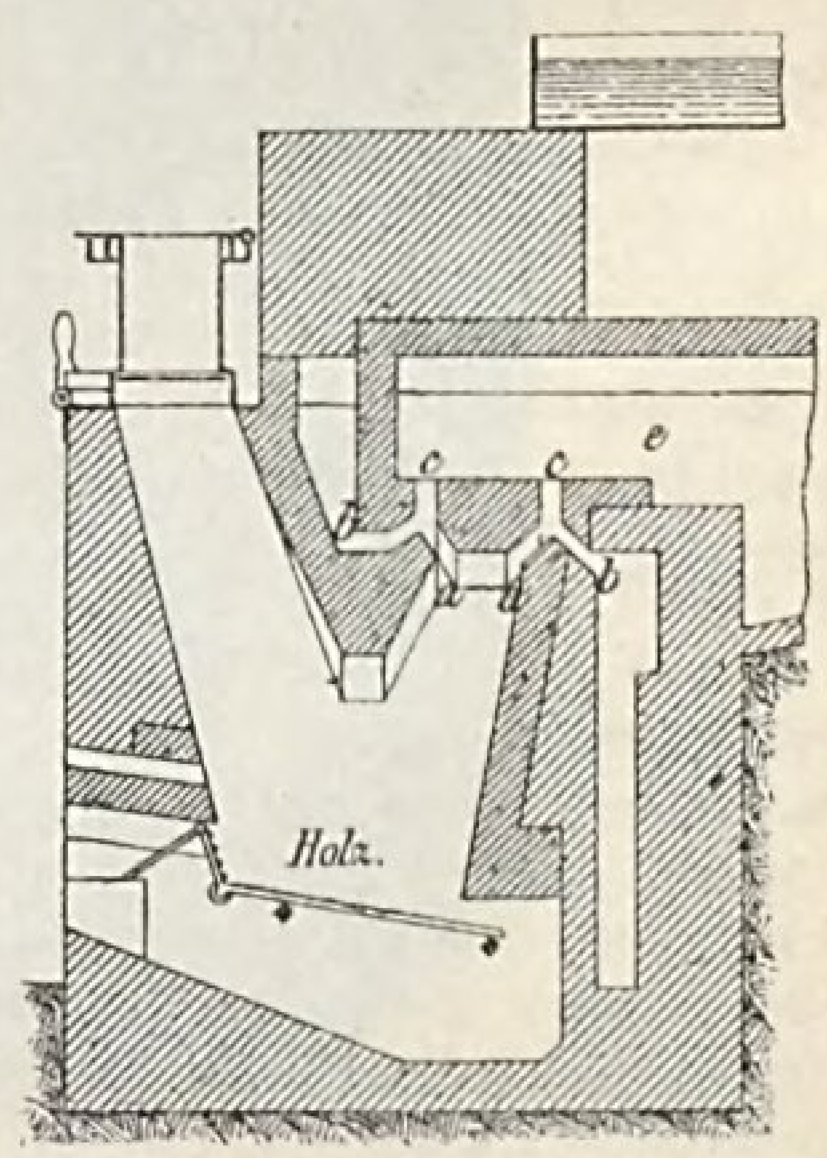


Fig. 87.



horizontalen Gitterwerk *F* und aus dem senkrechten Gitterwerk *e*, zwischen welchen sich der eigentliche Verbrennungsraum *B* befindet und in welchem die in den Seitenwandungen des Generators angebrachten Luftkanäle *n* einmünden. Die im Generator entwickelten Heizgase gelangen durch das Gitterwerk *F* in den oben geschlossenen Verbrennungsraum *B*, wo sie mit der aus den Luftkanälen *n* regulirbar zuströmenden, in den Ofenwandungen erwärmten Luft vermengt werden und sich dadurch entzünden. Eine ähnliche Feuerung ist auf der Saline Rosenheim.

1) J. 1878. 437; 1882. 292; 1883. 305.

Da auch in Ischl die Gase zur directen Trocknung des Salzes angewendet werden, so war eine völlig reine Verbrennung Bedingung. Die Brennerformen, durch welche dieser Zweck erreicht wurde, sind in Fig. 87 (S. 206) bei dem Holz-Gasofen ersichtlich gemacht. Die heisse Luft, welche durch die Schlitze *b* mit den durch die Schlitze *a* strömenden Gasen in einen rechten Winkel zusammentrifft, mengt sich mit letzteren schon vor Eintritt in den Verbrennungsraum *e* durch die Schlitze *c*.

Das Sieden wird ununterbrochen mehrere Wochen fortgesetzt. Es sondert sich dabei Gyps und schwefelsaures Natrium theils als Schaum, welcher abgenommen wird, theils als Absatz aus, welchem man mit einer Krücke herausschafft. Sobald sich auf der Oberfläche der siedenden Soole eine Salzhaut bildet, hat die Soole die Gare erreicht und man schreitet zum Soggen des Salzes. Während des Soggens wird die Temperatur der Flüssigkeit auf 50° erhalten. Dabei fällt nun die entstandene Salzhaut aus der Soole in kleinen Krystallen zu Boden, es bildet sich eine neue Haut u. s. f., bis sich endlich keine oder nur eine sehr schwache Salzhaut erzeugt. Von nun an wird das gesoggte Salz ausgewirkt, d. h. mit Schaufeln (Soggestielen) herausgenommen und in Körbe aus Weidegeflecht (Salzkörbe) gebracht, die man auf einem an dem Brodemfang angebrachten Gerüste abtropfen lässt, bis nichts mehr abfliesst, worauf man das Salz in der Trockenkammer (Darrstube), welche auf dem Bodenraume des Siedehauses (der Salzkothe) angebracht sind, trocknet und zuletzt in Fässer oder Tonnen bringt.

Das Verdampfungsverfahren von Piccard[1]) gründet sich darauf, dass Wasserdampf unter Druck eine höhere Temperatur annimmt. Es ist da zu empfehlen, wo billige Wasserkräfte sind.

Begreiflicherweise erhält man aus einer Soole niemals die Salzmenge, welche man nach dem Salzgehalte der eingelassenen Soole erhalten sollte, indem theils fremdartige Stoffe als Pfannenstein beim Sieden abgeschieden werden, theils ein gewisser Theil des Salzes in der Mutterlauge bleibt. Hierin und in dem Verlust, welcher aus dem mechanischen Verstreuen des Salzes bei den Arbeiten des Wirkens und dem Transportiren des Salzes nach den Trockenstuben und nach den Magazinen sich zeigt, besteht der Siedeverlust.

Denaturirung des Salzes. In Folge des monopolistischen Zwanges, welchem das Kochsalz bei der Gewinnung und dem Verkaufe (bis 1867) unterworfen war, und der seit dem 1. Januar 1868 im Deutschen Reiche geltenden Salzsteuer, wird das nicht als Speisesalz dienende Salz absichtlich durch die Administration verunreinigt (denaturirt), damit es zu dem innerlichen Gebrauche untauglich werde und nur zu technischen Zwecken (Fabriksalz) oder als Viehsalz (Lecksalz) oder endlich als Düngemittel (Düngesalz) Anwendung finde. (J. 1882. 300.)

Eigenschaften des Kochsalzes. Das Kochsalz krystallisirt in farblosen Würfeln oder in einer Form, die sich auf die Würfelform zurückführen lässt. Nach der Grösse der Würfel unterscheidet man grob-, mittel- und feinkörniges Salz, ferner Salz von mildem und von scharfem Korn. Ersteres besteht aus vollkommen ausgebildeten Würfeln und fühlt sich daher rauh und scharf an. Das milde Salz besteht zum Theil aus kleinen tafelförmigen und spiessigen Krystallen und lässt sich mit der Hand zusammenballen, während das Salz von grobem und scharfem Korn auseinanderfällt, sobald der Druck nachlässt. Die Grösse der Krystalle hängt von der Zeit ab, in der die Verdampfung der Soole erfolgt, man hat demnach in der Beschleunigung und Verzögerung des Abdampfungsprocesses ein einfaches Mittel, Salz von beliebiger Korngrösse darzustellen. Soll Salz von grobem Korne dargestellt werden, so muss das Niedersinken der auf der Oberfläche der Soole sich ausscheidenden Krystalle durch Ruhigstehenlassen der Flüssigkeit verzögert werden. Das sogenannte Sonntagssalz, welches während des Sonntags und der Feiertage, an denen nicht gesoggt wird, in den Pfannen sich abscheidet, ist ein derartiges grobkörniges Salz. Vollkommen reines Kochsalz ist nicht hygroskopisch; in dem gewöhnlichen Siedesalz sind es auch nur die Beimengungen von Chlormagnesium und Chlorcalcium, welche das Salz hygroskopisch machen. Beim Erhitzen des Kochsalzes bis zur Glühhitze verknistert oder decrepitirt es, indem die zwischen den Lamellen der Krystalle eingeschlossene Mutterlauge Wasserdämpfe entwickelt und die Krystalle zersprengt. In der hellen Rothglühhitze schmilzt

1) J. 1881. 202 u. 206; 1882. 289 u. 297; 1883. 300; Dingl. polyt. Journ. 230. 276.

das Salz zu einer farblosen ölartigen Flüssigkeit, in der Weissglühhitze verflüchtigt es sich unverändert. Das Kochsalz ist leicht löslich in Wasser, 100 Th. Wasser lösen bei 12° 35,91 Th. Kochsalz. Es ist eine Eigenthümlichkeit des Kochsalzes, von heissem Wasser nicht in bedeutend grösserer Menge aufgelöst zu werden, als in kaltem. 1 Liter bei 15° gesättigter Kochsalzlösung von dem Vol.-Gewichte von 1,207 enthält 318,4 Gramm Chlornatrium. Um das Verhältniss des Kochsalzes zum Wasser in einer Soole auszudrücken braucht man den Ausdruck Löthigkeit oder Procentigkeit. Eine 15löthige Soole besteht mithin in 100 Gewichtstheilen aus 15 Gewichtstheilen Kochsalz und 85 Theilen Wasser. Die Grädigkeit der Soole bezeichnet die Gewichtsmenge Wasser der Soole, welche 1 Gewichtstheil Kochsalz enthält; so ist eine 15,6grädige Soole ein solche, in welcher 1 Gewichtstheil Kochsalz von 15,6 Gewichtstheilen Wasser in Lösung gehalten wird.

Anwendung des Kochsalzes. Die überaus wichtige und ausgedehnte Anwendung des Kochsalzes ist so bekannt, dass es hier eines näheren Eingehens darauf kaum bedarf. Ausser als Nahrungsmittel (ein Mensch von 75 Kilogrm. Gewicht enthält 0,5 Kilogrm. Kochsalz und braucht jährlich 7,75 Kilogrm.) dient das Kochsalz zu Zwecken der Agricultur und Viehzucht, zur Bereitung der Soda, des Chlors, des Salmiaks, in der Weissgerberei (zur Bereitung der Alaunbeize), in der Loh- oder Rothgerberei (beim Schwitzen der Häute), zur chlorirenden Röstung der Silbererze (in der Amalgamation und in dem Verfahren der Silbergewinnung von Augustin), in der Aluminiumfabrikation, zur Darstellung des Natriums, zum Auslaugen der Seife, zum Glasiren von Thongeschirren, zum Conserviren von Schiffsbauholz und Eisenbahnschwellen, zum Einsalzen der Fische, des Fleisches und der Butter.

Die jährliche Produktion[1]) an Salz betrug im Durchschnitte in England etwa 2 000 000 Tonnen, Russland 1 200 000 Tonnen, Frankreich 500 000 Tonnen, Italien 242 000 Tonnen, Portugal und Spanien 700 000 Tonnen, Schweiz 35 000 Tonnen; Oesterreich lieferte im Jahre 1881 29 068 Tonnen Steinsalz, 78 193 Tonnen Sudsalz, 20 381 Tonnen Seesalz und 5 998 Tonnen Industriesalz. Im Etatsjahre 1882/83 sind im Umfange des deutschen Zollgebietes kochsalzhaltige Produkte aller Art in 78 einzelnen Anlagen dargestellt worden. Unter diesen befinden sich 10 Salzwerke, in welchen das Salz bergmännisch gewonnen wird. In 62 Salinen wurde Salz aus wässeriger Lösung dargestellt, in 6 Fabriken wird Kochsalz in mehr oder weniger reinem Zustande auf chemischem Wege als Nebenprodukt gewonnen. Es wurden

	producirt	abgesetzt
Krystallsalz	59 236	60 668 Tonnen
anderes Steinsalz	257 434	246 449
Siedesalz	471 256	461 489
Viehsalz-Lecksteine . . .	185	178
Pfannenstein	4 374	4 278
andere Salzabfälle . . .	4 518	4 337
Sohle	21	22
zusammen	797 024	777 421 Tonnen
Dagegen 1881/82 . . .	785 449	755 615

Von den 1882/83 abgesetzten 777 421 Tonnen wurden

auf den Salzwerken und Salinen versteuert . . .	184 701 Tonnen
nach erfolgter Denaturation steuerfrei abgelassen .	118 007
undenaturirt steuerfrei abgelassen	11 023
mit Begleitschein nach inländischen Orten versandt	316 091
mit Begleitschein nach dem Auslande	147 599

Der Absatz der deutschen Salzwerke im Inlande betrug Tonnen:

	1881/82	1882/83
zu Speisezwecken gegen Erlegung der Abgaben abgelassen	313 357	321 110
steuerfrei abgesetzt	285 022	285 106
zusammen Absatz im Lande	598 379	606 216
Ausgeführt wurden aus dem deutschen Zollgebiet . . . darunter:	144 751	203 671
nach den deutschen Zollausschlüssen	25 855	40 891
Russland	56 045	114 046
Oesterreich	19 660	18 630
Schweden und Norwegen	10 354	6 790
Dänemark	4 373	3 774

1) J. 1882. 300; 1883. 308; 1884. 325.

Eingeführt wurden Tonnen

	1881/82	1882/83
im ganzen	36 074	35 802
darunter:		
aus Grossbritannien	29 152	29 510
Frankreich	3 777	3 683
Schweiz	1 104	988

Der Salzverbrauch des deutschen Zollgebietes, welcher durch Hinzurechnung der vom Ausland bezogenen Salzmengen zu den von den einheimischen Salinen und Salzwerken im Inland abgesetzten Mengen gefunden wird, betrug im ganzen im Etatsjahre 1882/83 641 795 Tonnen; hiervon wurden zu Speisezwecken verbraucht 321 110 Tonnen einheimisches und 30 534 Tonnen fremdes Salz, zusammen 351 644 Tonnen; der Verbrauch an steuerfreiem Salz betrug 290 151 Tonnen. Hiernach berechnet sich auf den Kopf der Bevölkerung bei Speisesalz 7,7 Kilogrm., bei steuerfreiem Salz 6,4 Kilogrm., im ganzen ein Gesammtverbrauch von 14,1 Kilogrm. Die Einnahmen an Salzzoll und Salzsteuer ergaben i. J. 1882/83 einen Nettoertrag von 41 983 558 Mark gegen 41 257 918 Mark im Jahre 1881/82. — Verwendet wurden Tonnen:

zur Viehfütterung	97 885
zur Düngung	3 066
in Soda- und Glaubersalzfabriken	148 300
in chemischen und Farbenfabriken	14 562
zur Seifen- und Kerzenfabrikation	5 884
in der Lederindustrie	8 751
in der Metallwaarenindustrie	7 818
in der Glas- und Thonwaarenindustrie	2 296
sonst in der Technik	1 589

Sodafabrikation[1]).

Allgemeines. Die Soda, deren sich die Industrie bedient, ist entweder A. natürliche Soda, oder B. aus Pflanzen (der Zuckerrübe und den Sodapflanzen und Seealgen) stammende, oder endlich C. auf chemischem Wege dargestellte Soda, indem man gewisse in der Natur massenhaft vorkommende Natriumverbindungen (Steinsalz, Glaubersalz, Natriumsalpeter, Kryolith) unter gleichzeitiger Gewinnung von Nebenprodukten (z. B. Salzsäure, Chlorkalk, Schwefel, Salmiak, Kaliumnitrat, Alaun, Aluminiumsulfat, Natriumaluminat, Natriumthiosulfat) in Soda überführt.

A. Natürliche Soda.

Vorkommen der natürlichen Soda. In der Natur findet sich die Soda als Bestandtheil vieler Mineralquellen, z. B. der zu Karlsbad[2]), der zu Burtscheid bei Aachen, zu Vichy in Frankreich, des Geisers auf Island, ferner als Auswitterung an vulkanischen Gesteinen, z. B. Trass, aber auch Gneiss (so bei Bilin in Böhmen), so wie als anderthalbkohlensaures Natrium ($Na_2CO_3 + 2NaHCO_3 + 2H_2O$ oder als pyrokohlensaures Natrium $Na_4C_3O_8 + 3H_2O$) in grosser Menge und zwar aufgelöst im Wasser der

1) Vgl. R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation, Leipzig 1866; R. Wagner, Die chem. Fabrikindustrie, Leipzig 1869; namentlich G. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, Braunschweig 1879 und 1880 (Bd. I und II).

2) Die Karlsbader Quelle fördert jährlich gegen 7000 Tonnen kohlensaures Natrium und 10 000 Tonnen schwefelsaures Natrium zu Tage. Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie des Wassers (Braunschweig 1878) S. 387.

sogeannten Natronseeen. Aegypten (am ehemaligen Nilarme im westlichen Theile des Delta), Centralafrika (besonders in der Provinz Munio des Königreichs Bornu, wie Dr. Barth angibt), die Ebenen längs des kaspischen und schwarzen Meeres, Californien (so der *Owen Lake*), Wyoming, Mexiko und mehrere südamerikanische Staaten haben solche Seen aufzuweisen. In der grossen ungarischen Ebene wittert in der heissen Jahreszeit kohlensaures Natrium als krystallinische Salzdecke, rohe Soda oder Széksó aus, welche eingesammelt und in den Handel gebracht wird [1]). Die ägyptische Soda führt den Namen Tro-Na (daher der Name Natron) [2]). In Columbia gewinnt man Soda, dort zu Lande Urao genannt, aus einem See in einem kleinen Thale *La Lagunilla* genannt. In der heissen Jahreszeit krystallisirt die Urao aus dem Wasser heraus, welches von Tauchern mit Lebensgefahr von dem Boden des 3 Meter tiefen Salzsees heraufgeholt wird. Die Gewinnung des Salzes dauert ungefähr zwei Monate und liefert ungefähr 80 Tonnen. Unter der spanischen Regierung, welche die Urao ebenso wie den Tabak zum Monopol gemacht hatte, wurde diese Soda zu Venezuela zur Bereitung des Mo oder eingedickten Tabaksaftes verwendet. In der argentinischen Republik (Provinz Catamarca) kommt Soda in grosser Menge vor und heisst dort Ccollpa. In jüngster Zeit ist ein, wie man behauptet, unerschöpfliches Lager von natürlicher Soda in Virginien aufgefunden worden.

Wahrscheinlich entsteht das kohlensaure Natrium der Natronseeen durch Zersetzen des Kochsalzes mittels Calcium- oder Magnesiumbicarbonat; möglicherweise bildet es sich auch aus dem schwefelsauren Natrium, das durch die Einwirkung organischer Stoffe zu Schwefelnatrium reducirt wird, welches sich durch die im Wasser gelöste Kohlensäure in anderthalbkohlensaures Natrium verwandelt. Die natürliche Soda wird selten exportirt, sondern in den Ländern verwendet, in welchen sie producirt wird, mit Ausnahme der ägyptischen Trona, die nach Venedig geht, um dort bei der Fabrikation von Glasperlen Verwendung zu finden. Im Handel findet sie sich meist mit Wüstensand vermischt und in Ziegelform gebracht.

B. Aus Pflanzen stammende Soda (Sodaasche).

Soda aus Pflanzen.

In gleicher Weise wie die Binnenpflanzen aus dem Boden von den Alkalien hauptsächlich Kali aufnehmen, welches man als Kaliumcarbonat in der Asche dieser Pflanzen trifft (S. 160), enthalten die am Meeresgestade, im Meere selbst, in Salzsteppen u. s. w. wachsenden Pflanzen unter ihren anorganischen Bestandtheilen mehr oder weniger Natrium, an Schwefelsäure sowie an organische Säuren gebunden, welche Verbindungen beim Verbrennen und Auslaugen der Asche, unter Mitwirkung des in der Asche befindlichen Kalkes, kohlensaures Natrium geben. Ausser den im Meere selbst vegetirenden Fucusarten sind es besonders die Gattungen *Statice*, *Chenopodium*, *Mesembryanthemum*, *Salsola*, *Atriplex*, *Salicornia* u. s. w., welche zur Fabrikation von Soda verwendet und zu diesem Zwecke in gewissen Gegenden cultivirt werden. Um aus diesen Pflanzen die Soda zu gewinnen, werden dieselben abgemäht, die Fucusarten zur Ebbezeit ans Land gebracht und am Strande getrocknet. Diese Pflanzen werden darauf in Gruben zu Asche verbrannt. Die Hitze steigert sich dabei so sehr, dass die Asche in Fluss geräth und nach dem Erkalten eine harte, graubraune, schlackenartige Masse durstellt. Die Masse führt den Namen rohe Soda oder Sodaasche. Der Gehalt der rohen Soda an Natriumcarbonat wechselt von 3 bis 30 Proc. Man verarbeitet sie durch Auslaugen und Abdampfen der Lauge. Je nach den ver-

1) Die Einsammlung der Széksó in Ungarn, welche im Jahre 1852 noch gegen 1000 Tonnen betrug, machte i. J. 1869 kaum noch 300 Tonnen aus.

2) Aus Alexandria werden jährlich gegen 2 500 Tonnen Trona (mit einem Sodagehalt von 31 Proc.) ausgeführt.

schiedenen Ländern und den verschiedenen Gewinnungsarten unterscheidet man folgende Sodasorten:

a) Barilla, Soda von Alicante, Malaga, Cartagena, den canarischen Inseln; man gewinnt sie aus der Barilla *(Salsola soda)*, welche an der spanischen Küste angebaut wird. Sie enthält 25 bis 30 Proc. Natriumcarbonat.

b) Salicor oder Soda von Narbonne, durch Verbrennen von *Salicornia annua* erhalten, welche Pflanze man aussäet und nach der Samenentwickelung erntet; enthält 14 Proc. Natriumcarbonat.

c) Blanquette oder Soda von Aigues-mortes, aus den zwischen Aigues-mortes und Frontignan vorkommenden Strandpflanzen: *Salicornia europaea*, *Salsola Kali*, *Statice limonium*, *Atriplex portulacoides* u. a. dargestellt, enthält nur 3 bis 8 Proc. Natriumcarbonat.

d) Der Blanquette-Soda etwa gleichwerthig ist die im südlichen Russland viel gebrauchte Araxessoda, welche in Armenien im Districte Scharus auf der Araxeshochebene dargestellt wird.

e) Noch geringer als die vorstehende Sorte ist die Vareksoda (Tangsoda), welche in der Normandie und in der Bretagne aus verschiedenen Tangen, besonders dem Blasentang *(goëmon, fucus vesiculosus)* bereitet wird.

f) Mit der Vareksoda ziemlich gleichwerthig ist der Kelp, den man an den westlichen Küsten Grossbritanniens (in Schottland, Irland und auf den Orkneyinseln) aus verschiedenen Salsola- und Tangarten *(Fucus serratus* und *F. nodosus*, ferner *Laminaria digitata)*, hier und da wie z. B. auf der Insel Jersey aus Seegras *(Zostera marina)* darstellt (S. 165).

g) Schliesslich ist auch die aus der Zuckerrübe stammende Soda anzuführen, die bei der Verarbeitung der Schlempekohle der Rübenmelassebrennereien neben Potasche in grosser Menge auftritt. Sie enthält stets einige Procente kohlensaures Kalium (S. 161).

C. Auf chemischem Wege dargestellte Soda.

Der geringe Gehalt der französischen Sodaaschen an kohlensaurem Natrium versetzte Frankreich lange Jahre hindurch in eine grosse Abhängigkeit von Spanien. Alle die zahlreichen Verfahren, die von den französischen Chemikern ausfindig gemacht wurden, aus dem Kochsalze eine der Barilla an Wohlfeilheit und Güte gleichkommende Soda zu liefern, führten zu keinem Resultate und grosse und verlockende Preise, welche die Pariser Akademie der Wissenschaften für die Lösung der Aufgabe ausgesetzt hatte, wurden nicht errungen. Nach wie vor gingen von Frankreich aus jährlich 20 bis 30 Millionen Franken für Soda nach Spanien. Erst in Folge der Revolutionskriege, als die Einfuhr von Soda und Potasche, gehemmt war und alle Potasche die Frankreich selbst erzeugte, sofort von den Salpetersiedern und Pulverfabrikanten verbraucht wurde, lernte man die Mittel kennen und anwenden, aus Koch- oder Steinsalz in ergiebiger Weise Soda zu gewinnen. Der Wohlfahrtsausschuss decretirte im Jahre 1793, dass ihm über alle Sodafabriken die genauesten Angaben mitzutheilen seien. Der Fabrikant Leblanc war unter den ersten, welche diesem Aufrufe Folge leisteten, und die Grundsätze, nach denen er im Begriff stand, eine Sodafabrik zu errichten, der allgemeinen Benutzung überliess. Sein Verfahren wurde von der Beurtheilungscommission für das zweckmässigste erklärt und ist auch bis auf die neuere Zeit, bis zum Aufkommen des Ammoniakverfahrens, das fast ausschliesslich angewendete Verfahren geblieben. Nachdem die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen mit Erfolg ins Leben getreten ist, sind die Sodafabriken zugleich Werkstätten geworden für eine grossartige Schwefelgewinnung. Neben dem 1) Leblanc-Process, welcher noch heute die grössten Mengen Soda liefert, sind noch von industrieller Bedeutung 2) der Ammoniaksodaprocess, 3) die Methode der Sodafabrikation aus Kryolith und 4) das Verfahren der Sodafabrikation aus Natriumnitrat.

1) *Der Leblancprocess.*

Verfahren von Leblanc.

Der Process der Sodafabrikation nach Leblanc zerfällt gegenwärtig:

a) in die Erzeugung von Natriumsulfat (*salt cake*) aus Koch- oder Steinsalz und Schwefelsäure oder Schwefligsäure und heisser Luft, oder gewissen Sulfaten (namentlich Kieserit), oder endlich aus Kochsalz und Schwefelkies und ähnlichen Schwefelmetallen durch Rösten;

b) in die Umwandlung des Sulfates in den Sodaöfen (mittels eines Gemenges von Kreide und Steinkohlenklein) in Rohsoda;

c) in die Ueberführung der Rohsoda in gereinigte Soda (oder in Aetznatron) durch Auslaugen und Abdampfen;

d) in die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen.

Sulfatöfen. *a)* Die Erzeugung von Sulfat[1]) oder *salt cake* der Engländer aus Kochsalz geschieht meist durch Kammerschwefelsäure. Die zur Condensation der Salzsäuredämpfe angewendete Methode ist in England allgemein die seit 1836 von Gossage eingeführte, welche im Wesentlichen aus Koksthürmen besteht, in denen die salzsauren Dämpfe mit kaltem Wasser zusammentreffen.

Die Koksthürme oder auch einfach Condensatoren genannt, sind viereckige Thürme von etwa 12 bis 14 Meter Höhe und 1,6 Meter innerer Weite, aus Bruchsteinen gebaut, die von Salzsäure nicht angegriffen werden, und mit einem Mörtel aus Theer und Lehm gemauert. Eine nicht ganz bis oben hinaufreichende Scheidewand theilt den Ofen in zwei Abtheilungen, welche beide mit Koksstückchen gefüllt sind, die auf einem steinernen Roste liegen. Auf die Koks fliesst fortwährend von oben kaltes Wasser. Die unter den Rost der ersten Abtheilung geleiteten sauren Dämpfe gehen aufwärts und geben an das ihnen entgegenkommende Wasser die meiste Salzsäure ab, gehen dann in der zweiten Abtheilung abwärts und entweichen endlich in den Schornstein. Die entstandene flüssige Salzsäure, welche sich unterhalb der Roste ansammelt, wird abgelassen.

Die Verdichtung der Salzsäure in den Koksthürmen war aber nie so vollkommen, dass nicht kleine Mengen davon mit den Gasen in die Luft entwichen wären, bis die Sulfatöfen eine wesentliche Verbesserung erfuhren. Diese Oefen waren anfänglich offene Flammenöfen, in welchen die Schwefelsäure auf das Kochsalz in der Weise reagirte, dass das salzsaure Gas zugleich mit den Verbrennungsprodukten der Steinkohle entwich. Das so verdünnte und heisse Gas befand sich somit unter den zur Verdichtung ungünstigsten Bedingungen, wenn es mit Wasser zusammengebracht wurde. Im J. 1836 liess sich Gossage einen geschlossenen Flammenofen patentiren, welcher zuerst und während des ersten Abschnittes der Zersetzung als Destillirapparat und später erst, durch direkte Feuerung erhitzt, als offener Ofen wirkte, um die Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat zu vollenden. Durch Verbindung dieses Ofens mit den Condensatoren gelang es in dem ersten Abschnitte eine concentrirte, zur Chlorkalkfabrikation geeignete Säure, und dann eine schwache Säure zu erhalten. Dieser Ofen wurde i. J. 1839 durch Gamble wesentlich verbessert; wenigstens scheint der Genannte der erste gewesen zu sein, welcher die beiden Abschnitte der Zersetzung in zwei verschiedene Abtheilungen des Ofens *G* und *E* (Fig. 88 S. 213) vor sich gehen liess. Allgemein wurde das Princip dieses Verfahrens angewendet und lange Zeit bedienten sich die Sodafabrikanten eines Flammenofens, der durch eine nach Belieben zu verschliessende oder öffnende Oeffnung mit einer Art Muffel communicirte, deren Boden aus einer starken eisernen Platte bestand. Die Flamme der Feuerung ging, nachdem sie den Flammenofen erhitzt hatte, um die Muffel herum und dann in den Schorstein. Die Muffel selbst war mit einem Verdichtungsapparate *M M'* verbunden, welcher concentrirte Salzsäure lieferte. Nach diesem Verfahren liess man das Kochsalz auf die gusseiserne Sohle der Platte *G* fallen und die vorher erwärmte Schwefelsäure darüber fliessen. Es fand eine lebhafte Reaction statt und die Hälfte oder fast $^2/_3$ der Salzsäure entwichen und konnten leicht verdichtet werden, da die sauren Dämpfe nicht mit den Verbrennungsgasen der Feuerung gemengt waren. Das so erhaltene Produkt war ein Gemenge von Natriumbisulfat mit Kochsalz:

$$2NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + NaCl + HCl$$

und wurde dann in den Flammenofen *E* gekrückt, während die Muffel eine neue Ladung von Salz und Schwefelsäure empfing. In dem Flammenofen, dessen Temperatur weit höher war als die der Muffel, ging das Gemenge von Kochsalz und Bisulfat in Salzsäure und neutrales Sulfat über:

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$$

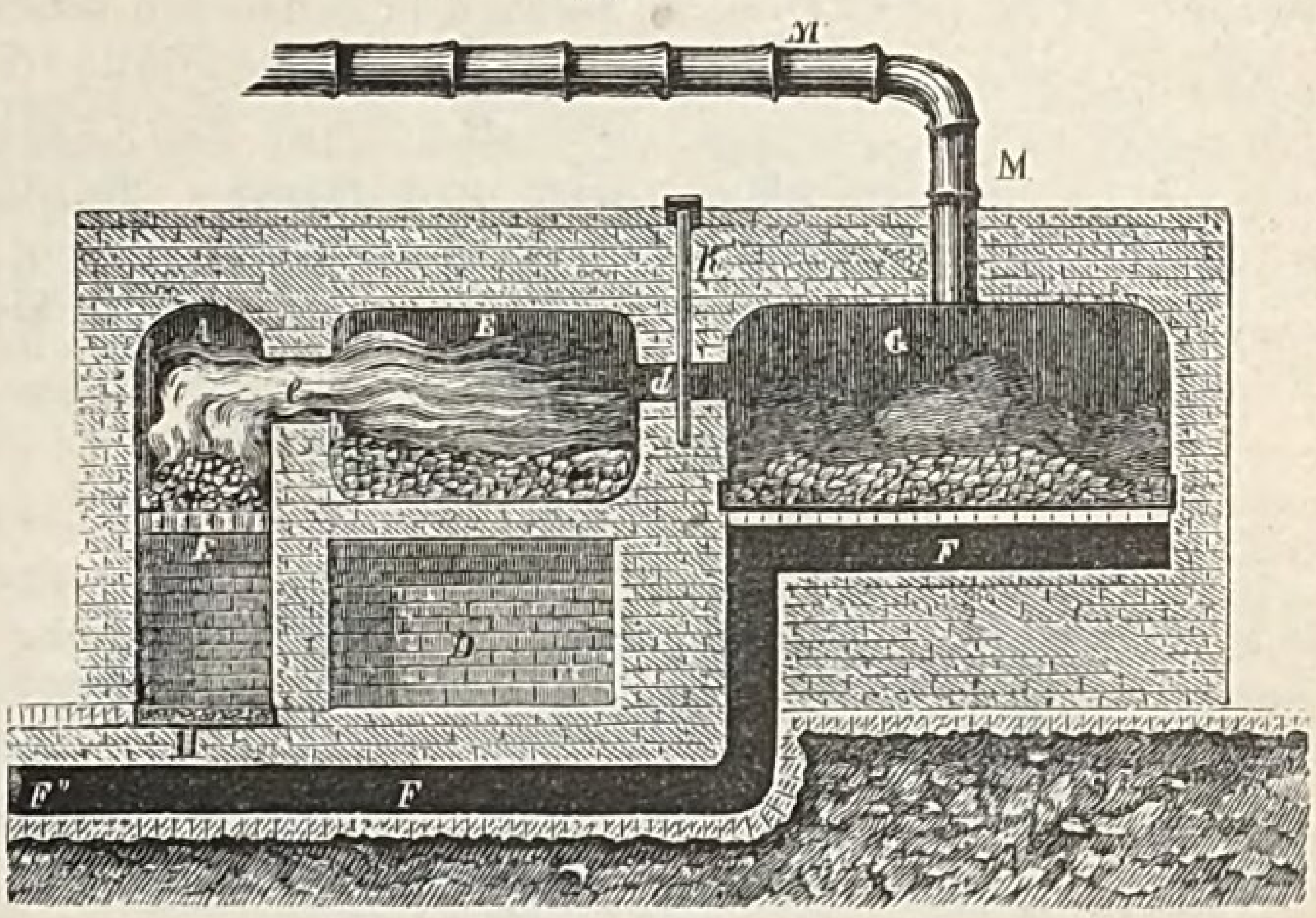
1) J. 1880. 271; 1881. 234; 1883. 313.

Die hierbei sich entwickelnde Salzsäure war aber nur schwer zu condensiren, weil sie mit Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxydgas gemengt war. Trotz des Condensationsthurmes entwich ein Theil der Salzsäure in die Luft und es bedurfte sehr grosser Apparate und besonderer Vorsichtsmaassregeln, um bei der Anwendung der eben beschriebenen Sulfatöfen eine genügende Condensation zu erzielen.

Alle diese Uebelstände sind nahezu beseitigt, seitdem man die Construktion der Sulfatöfen in folgender Weise verbessert hat. Der neue Sulfatofen besteht aus zwei Muffeln, von denen die eine aus Gusseisen, die andere aus Backsteinen gemauert ist. Der innere Theil der ersteren bildet ein Segment einer hohlen gusseisernen Kugel von 2,74 Meter Durchmesser und 0,52 Meter Tiefe oder eine Schale. Er steht auf einer Backsteinlage und ist mit einem gusseisernen Deckel versehen, der gleichfalls ein Kugelsegment von 0,30 Meter Tiefe darstellt. In dem Deckel befinden sich zwei durch Thüren verschlossene Oeffnungen; die eine davon dient zum Eintragen des Kochsalzes, während durch die andere das Gemenge in die Backsteinmuffel geschafft wird. Die Feuerung befindet sich seitlich von der gusseisernen Muffel und die Flamme derselben lässt man zunächst auf den Deckel wirken, dann auf die Schale. Die erforderliche Wärme wird somit durch Transmission der Substanzen in der Muffel gegeben, und die Gase, die in diesem Falle nicht mit Luft vermischt werden, entwickeln sich bei einer verhältnissmässig nicht hohen Temperatur. Die Backsteinmuffel liegt neben der eisernen Muffel und stellt eine Kammer von etwa 9,14 Meter Länge und 2,74 Meter Breite dar; unter der aus Backsteinen gemauerten Sohle befindet sich eine Reihe von Zügen; ihr oberer Theil besteht aus einem dünnen Gewölbe von Backsteinen, welches ein zweites Backsteingewölbe trägt; in dem Raume zwischen beiden circulirt die Flamme. An einer der beiden Seiten der Backsteinmuffel befindet sich die Feuerung, deren Flamme zunächst in dem Raume zwischen den beiden Gewölben circulirt und dann durch die Züge geht, die unter der Sohle liegen. Auf diese Weise geht die Wärme durch das Mauerwerk der Wölbung und der Sohle auf das Gemenge von Bisulfat und Kochsalz in der Muffel über.

Neuer Sulfatofen.

Fig. 88.



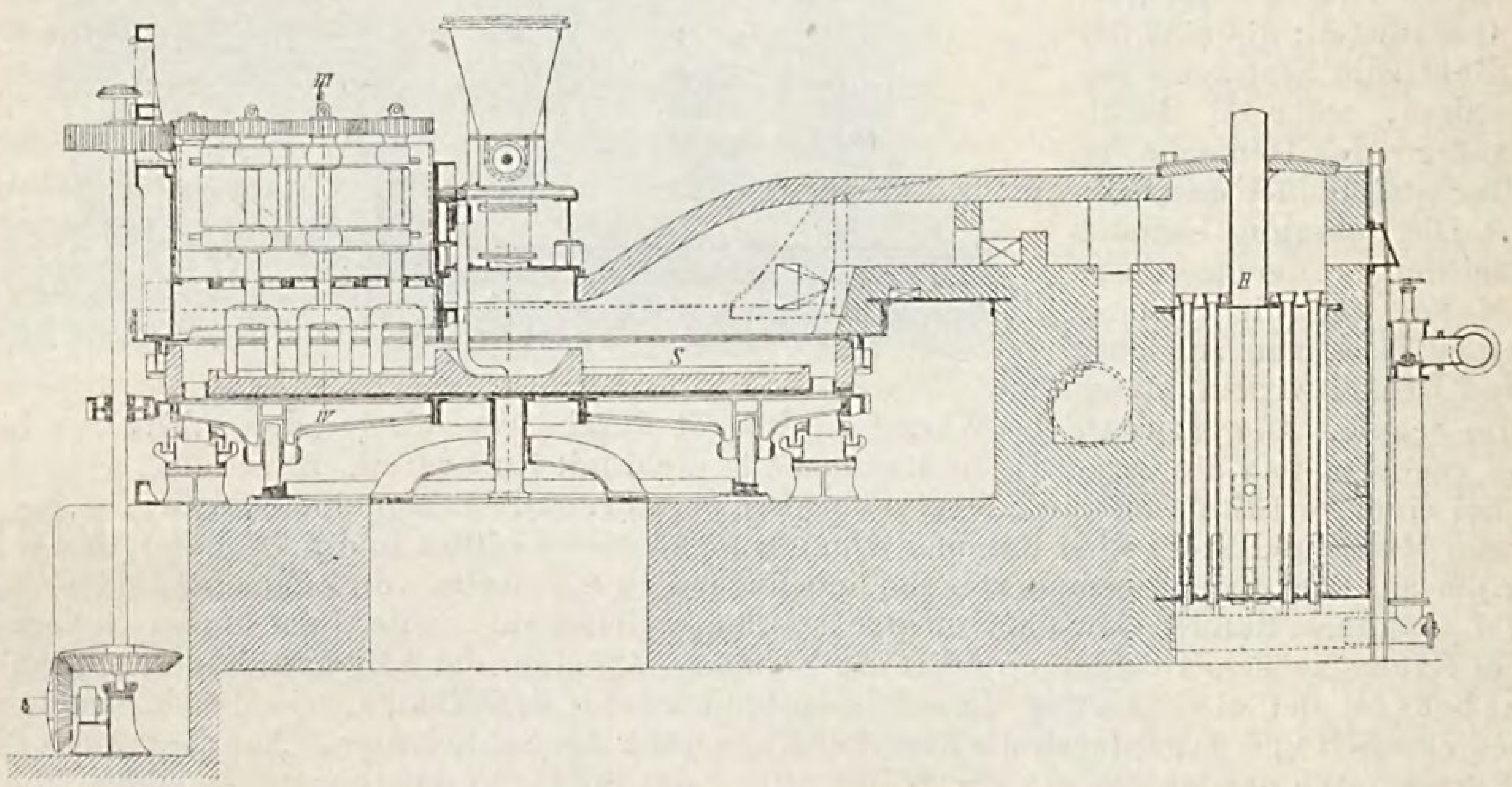
Will man mit diesem Apparat arbeiten, so bringt man $^1/_2$ Tonne Kochsalz in die vorgewärmte eiserne Muffel und darauf die erforderliche Menge Schwefelsäure (von 1,7 spec. Gew.). Die Masse wird von Zeit zu Zeit durchgekrückt. Sie verdickt sich allmählich und nach $1^1/_2$ Stunde etwa (nachdem $^2/_3$ der Salzsäure entwichen sind) ist sie so consistent geworden, dass sie durch den Verbindungskanal in die Backsteinmuffel geschafft werden kann, welche auf lebhafter Rothglühhitze erhalten wird, damit das salzsaure Gas vollständig entweiche. Will man während dieser Phase der Operation eine concentrirte Säure erhalten, so kühlt man das Gas vor seinem Eintritt in den Condensator ab; diese Vorsichtsmaassregel ist aber überflüssig, wenn man schwache Säure darzustellen beabsichtigt. Es ist eine Einrichtung zur Unterbrechung der Verbindung zwischen beiden Muffeln vorhanden, so dass die aus den beiden Muffeln entweichenden Gase getrennt aufgefangen werden können. Mittels dieser Verbesserungen und zweckmässigen Condensatoren von hinreichender Capacität und mit der erforderlichen Menge Wasser gespeist, lässt sich die Fabrikation des Sulfates mit Leichtigkeit so leiten, dass die Nachbarschaft der Fabrik nicht die geringste Belästigung erfährt.

Seit mehr als dreissig Jahren wendet Tennant in Glasgow ähnliche Oefen in seiner Fabrik an, in welcher wöchentlich bis zu 500 Tonnen Kochsalz zersetzt werden und zwar inmitten einer dichten Bevölkerung. Dank diesen verbesserten Einrichtungen ist es möglich gewesen, Sodafabriken in den Städten selbst anzulegen. Die neuen Oefen, welche in Belgien durch das Gesetz vorgeschrieben sind, werden auf dem Continent häufig belgische Oefen genannt. Trotz alledem erheben sich in England in den Sodafabrikationsdistrikten immer noch Klagen über nicht genügende Condensation der Salzsäuredämpfe.

Der von Jones und Walsh construirte Sulfatofen[1]) wird für Natriumsulfat ausser in England in Aussig, für Kaliumsulfat bei Vorster und Grüneberg in Cöln verwendet; er findet wenig Beifall.

Beim Sulfatofen von Mactear (J. 1882. 332) werden Salz und Schwefelsäure ununterbrochen in eine, durch einen ringförmigen Wulst der Ofensohle gebildete Pfanne eingeführt. Die noch dünnteigige Masse fliesst in den der Mitte zunächst liegenden Theil *S* (Fig. 89) des Herdes über, wo sich die sonst in dem Sulfatkessel vor sich gehende Zersetzung bis ungefähr zur Bildung von Bisulfat vollzieht. Durch die Stellung des Rührwerkes wird aber die Masse allmählich von innen nach aussen geführt und dabei weiter zersetzt, so dass der äussere Theil des Herdes die Aufgabe des Sulfat-Calcinirofens übernimmt. Anfangs hatte Mactear den Ofenherd in concentrischen Ringen angeordnet, hat dies aber wieder aufgegeben. Die Abführung der natürlich mit den Salzsäuredämpfen gemischten Feuergase erfolgt durch je eine gusseiserne Röhre auf beiden Seiten des Rührapparates. Das Gewölbe ist hier herabgezogen und die ganze

Fig. 89.



Anordnung so getroffen, wie aus der Zeichnung (Fig. 89) ersichtlich ist, dass der Rührapparat von der Hitze sehr wenig leiden kann. Die Ofensohle ist mit in Theer gekochten Chamotteziegeln gefüttert; als Mörtel dient ein Kitt, welcher durch die Wirkung der Hitze und des Sulfates immer härter wird, so dass die ganze Sohle zu einer festen Masse zusammenbackt, welche dem Angriffe der Beschickungsmaterialien vollkommenen Widerstand bietet. Die Heizung geschieht in beliebiger Weise, jedoch natürlich in der Art, dass keine russende Flamme entsteht, welche die Condensatoren verstopfen würde. Neuerdings bewirkt Mactear dieselbe durch 4 Wilson'sche Gasgeneratoren (S. Feuerung), zwischen welche und dem Ofen ein eiserner Ueberhitzungsapparat *H* eingeschaltet wird.

Sulfatfabrikation nach Hargreaves und Robinson.

Das Verfahren der Darstellung von Sulfat (und Salzsäure) nach dem Verfahren von Hargreaves und Robinson ist seit 1872 bekannt[2]) und wird in einer Anzahl englischer Fabriken im Grossen ausgeübt. Es besteht in der direkten Wirkung von Schwefligsäure (Pyrit-Röstgase), Sauerstoff (der Luft) und Wasserdampf auf Chlornatrium:

1) J. 1876. 365; 1877. 298; 1878. 390; 1880. 273; 1881. 264; 1882. 330.
2) J. 1875. 384; 1876. 365; 1878. 370; 1882. 330.

$$SO_2 + O + H_2O + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Das Chlornatrium gibt die besten Resultate, wenn es recht fein zertheilt ist, bevor es in Klumpen geformt wird. Es wird angefeuchtet und getrocknet, wobei es den Zustand harter, flacher Kuchen annimmt, welche in Stücke von etwa 38 Millim. Durchmesser zerbrochen werden. Durch Zusatz von etwas Sulfat zu dem Wasser werden die Stücke härter und dadurch geeigneter. Die Salzstücke kommen in cylindrische Kammern aus feuerfestem Material auf ein eisernes Gitter, das sich in der Nähe des Bodens befindet. Dort behandelt man sie in der Rothglühhitze mit einem Gemenge von 2 Vol. Schwefligsäure, 2 Vol. Wasserdampf und so viel Luft, dass deren Sauerstoff 1 Vol. entspricht. Das Gasgemisch tritt unterhalb des Eisengitters ein; durch die Reactionswärme steigert sich die Temperatur, dass die gasförmige Salzsäure sehr heiss entweicht; sie wird in Koksthürme gesogen und dort durch Wasser absorbirt. Der Betrieb ist ein continuirlicher und zwar werden in der Regel acht Cylinder gleichzeitig benutzt. An Stelle der Kammern verwendet man auch einen aus feuerfesten Steinen construirten Thurm, welcher ebenfalls am Boden mit einem Gitter versehen ist, durch welches die Gase eintreten. Oben füllt man die Kochsalzstücke ein und zieht unten von Zeit zu Zeit das entstandene Natriumsulfat. Die Vortheile des Hargreaves'schen Verfahrens liegen in der Ersparung des Natriumnitrates, der Erzeugung sehr hochgrädigen Sulfates, Verminderung des Entweichens von Gasen, stetigen Entwickelung und leichten Condensation der Salzsäure, geringerer Verlust an Schwefel und somit grösserer Ertrag. Seine Schattenseiten sind dagegen: grössere Anlagekosten, grösserer Brennstoffverbrauch, höherer Arbeitslohn als bei dem alten Verfahren.

Die Umwandlung des Sulfates in Rohsoda.

b) Die Umwandlung des Sulfates in Rohsoda[1]). Das Sulfat wird behufs seiner Umwandlung in Soda mit Kreide (zuweilen auch mit Kalkhydrat) und Kohle gemischt und das Gemenge auf dem Herde eines Flammenofens geschmolzen. Die drei Materialien werden nur oberflächlich mit einander gemischt. Die von Leblanc aufgestellten Mischungsverhältnisse sind: 100 Th. Sulfat, 100 Th. Calciumcarbonat und 50 Th. Kohle.

In zehn verschiedenen Fabriken schwankt der auf 100 Th. Sulfat angewendete kohlensaure Kalk zwischen 90 bis 121 Theilen, die Kohle zwischen 40 und 75. Der natürliche kohlensaure Kalk wird in einigen Fabriken zum Theil durch den Kalk der ausgelaugten und entschwefelten Sodarückstände ersetzt.

Fig. 90.

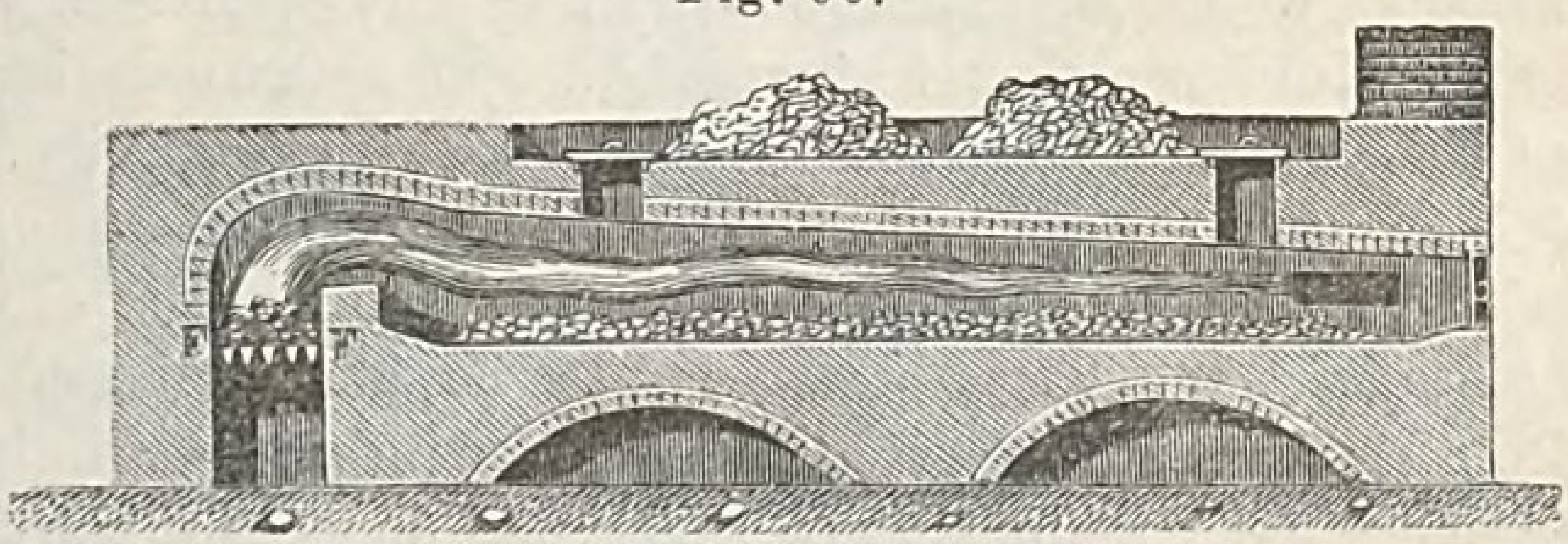
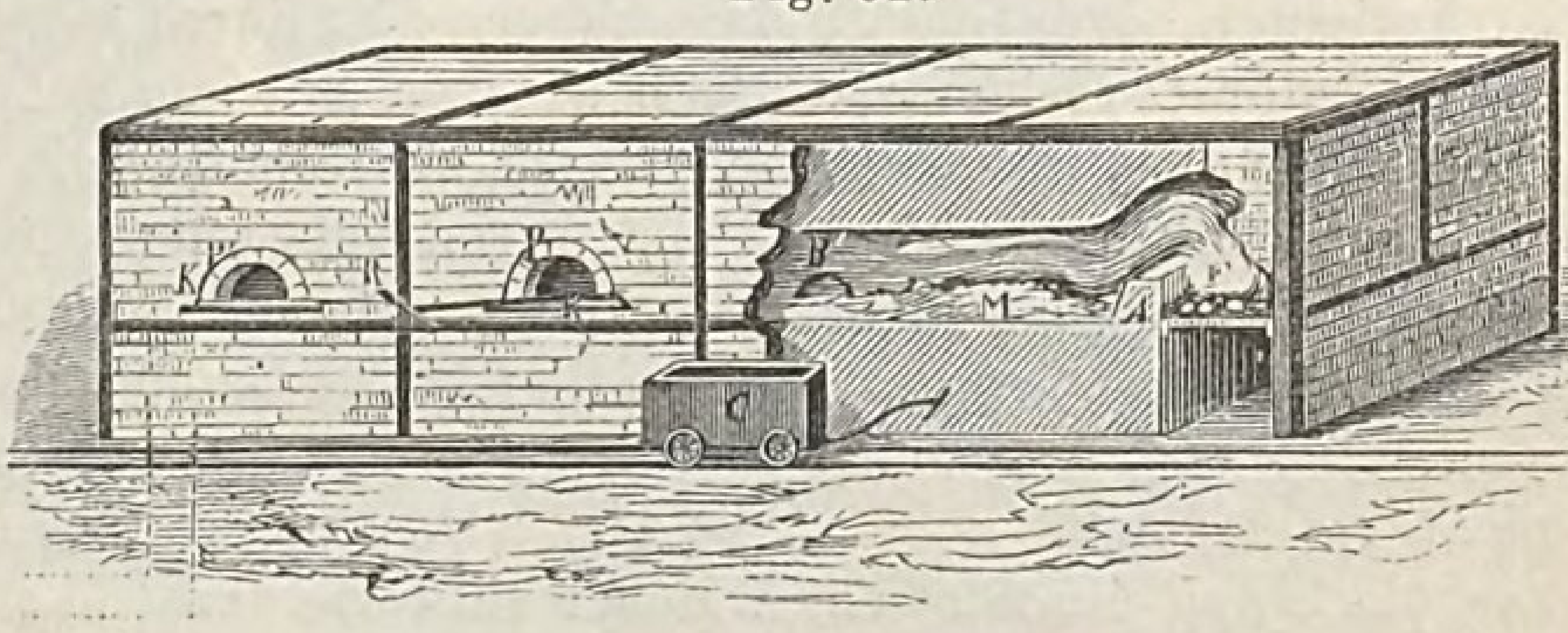


Fig. 91.



In England wendet man meist Flammenöfen mit zwei Etagen *(balling-furnaces)* an. (Fig. 90.) Ehedem wurde der Ofen mit dem gepulverten und gemischten Material beschickt, während man heutzutage es vorzieht, die Materialien in Stücken anzuwenden, damit man die Sodablöcke porös genug erhält, um ihr Zertheilen zu befördern und das Auslaugen zu erleichtern. In Deutschland haben die Sodaöfen zuweilen nur einen Herd (Fig. 91). In den übrigen, sowie in den englischen bleibt das Gemenge, welches in der oberen Etage durch die verlorene Wärme vorbereitet wurde, nur etwa eine halbe

1) J. 1880. 274; 1881. 264; 1882. 323; 1883. 321. G. Lunge: Handbuch der Sodaindustrie (Braunschweig 1879).

Stunde lang auf dem unteren Herde, welcher den eigentlichen Arbeitsofen *(working-furnace)* ausmacht. In den deutschen Sodafabriken wird das in den stark angeheizten Flammenofen gebrachte Gemisch von Sulfat, Calciumcarbonat und Kohlenklein *M* erhitzt, bis die Masse in breiigen Fluss kommt, wobei unter fortwährendem Bearbeiten der Masse mit langen eisernen Krücken *K* Blasen von Kohlenoxyd aus der Masse hervor brechen und mit blauer Flamme verbrennen. So wie die Flämmchen erscheinen, wird die Masse sofort durch die Arbeitsöffnungen *P* aus dem Ofen gekrückt und in flache Blechkästen auf Wägen *C* befindlich gebracht, in welchen sie erkaltet.

F. Fischer[1]) untersuchte die Temperatur der Sodaschmelze und die Zusammensetzung der aus Sodaöfen entwickelten Gase. Er fand u. A.:

	Kohlensäure Proc.	Sauerstoff Proc.	Temperatur
10 Minuten nach der Beschickung . .	—	—	713°
20 „ „ „ „ . .	15,7	5,3	—
40 „ „ „ „ . .	18,1	3,3	779°
55 „ „ „ „ . .	—	—	874°
70 „ „ „ „ und kurz vor dem Ziehen der Schmelze	15,8	6,1	932°

150 Kilogrm. Sulfat, 160 Kilogrm. Kalkstein und 60 Kilogrm. Reductionskohle gaben 240 Kilogrm. Rohschmelze unter Aufwand von 96 Kilogrm. Deisterkohle für die Feuerung. Bei Verwendung von westfälischer Kohle waren nur 42 Kilogrm. Feuerungskohle erforderlich und der Kohlensäuregehalt der Gase stieg auf 28 Proc.

Zur Ausführung derartiger technischer Gasanalysen hat derselbe folgenden Apparat construirt (Fig. 92).

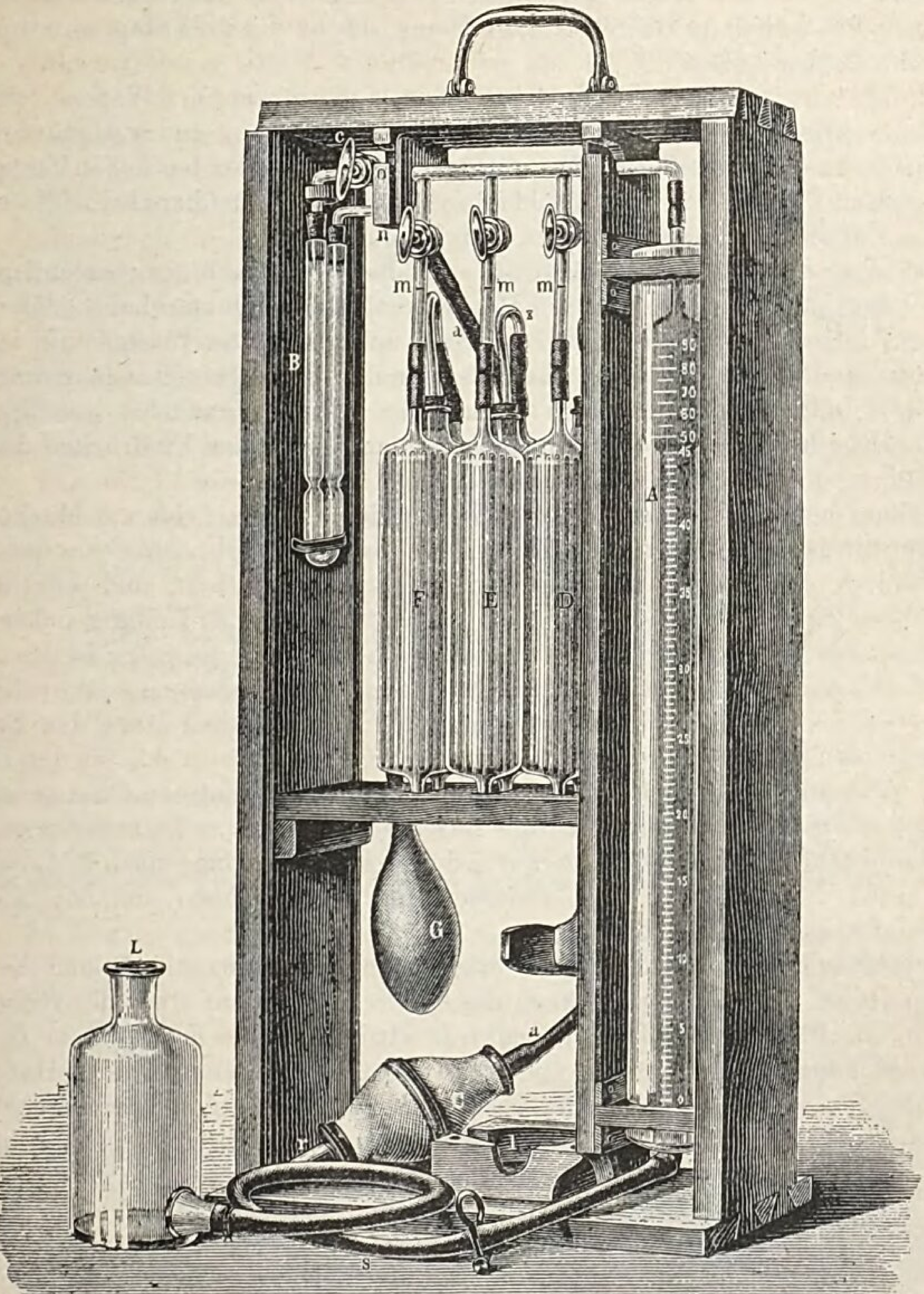
Der untere, 45 Kubikcentim. fassende Theil der zum Messen des zu untersuchenden Gases bestimmten Bürette *A*, welche zur Abhaltung von Temperaturschwankungen von einem weiten Cylinder mit Wasser eingeschlossen wird, ist in Zehntel, der obere in ganze Kubikcentimeter eingetheilt. Das dickwandige gläserne Kapillarrohr mit den Glashähnen ist an beiden Enden festgelegt, bei *i* in einem Ausschnitte der Scheidewand und bei *o* durch eine kleine, an der Decke des Kastens befindliche Stütze. Die vier Glashähne schliessen sicher dicht und klemmen sich bei nur einigermaassen verständiger Behandlung nie fest. Das Hahnrohr ist am vorderen Ende umgebogen und mit dem U-Rohr *B* verbunden, dessen Schenkel Baumwolle enthalten, während sich in der untern Biegung Wasser befindet, um allen Russ und Staub zurückzuhalten und das angesaugte Gas sicher mit Feuchtigkeit zu sättigen, bevor es zur Messung gelangt. Das nach hinten gerichtete Ende des Dreiweghahnes *c* ist durch einen Gummischlauch *a* mit dem Gummiaspirator *C* verbunden, durch welchen es leicht gelingt, das Gaszuführungsrohr und *B* mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen. Die Absorption geschieht in den unten in Einschnitte festgelegten U-förmigen Gefässen *D*, *E* und *F*, welche durch kurze Kautschukschläuche mit dem Hahnrohre verbunden und zur Vergrösserung der Absorptionsfläche mit Glasröhren angefüllt sind. Da die Marke *m* sich über dieser Verbindungsstelle befindet, so ist diese stets mit der betreffenden Flüssigkeit benetzt und so leicht vollkommen dicht zu halten. Das andere Ende des *U*-Rohres ist mit einem Kautschukstopfen geschlossen, welcher ein Glasröhrchen *x* enthält; die Röhrchen sind mit einem gemeinschaftlichen, etwa 200 Kubikcentim. fassenden schlaffen Gummiballon *G*, zur Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs, verbunden.

Soll der Apparat gebraucht werden, so füllt man zunächst den die Bürette *A* umgebenden Cylinder, sowie auch die Flasche *L* mit destillirtem Wasser. Zur Füllung der drei Absorptionsflaschen nimmt man die Stopfen mit den Glasröhren *x* und Gummi-

1) J. 1877. 298; 1880. 231 u. 274.

beutel *G* ab und giesst in das Gefäss *D* etwa 110 Kubikcentim. Kalilauge von 1,20 bis 1,28 spec. Gewicht, so dass dasselbe etwas über halb damit angefüllt wird. Ferner löst man 18 Grm. Pyrogallussäure in 40 Kubikcentim. heissem Wasser, fügt 70 Kubikcentim. der obigen Kalilauge hinzu und giesst das Gemisch in das zweite Gefäss *E* zum

Fig. 92.



Lösen des Sauerstoffs. Zur Bestimmung des Kohlenoxydes bringt man 35 Grm. Kupferchlorid mit 200 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure und einigen Kupferblechschnitten in eine gut schliessende Flasche und lässt unter häufigem Umschütteln etwa 2 Tage stehen, setzt 120 Kubikcentim. Wasser hinzu und füllt die Lösung in das

Gefäss *F*. Man schliesst die 3 Glashähne, stellt den Hahn *c* wagerecht und hebt die Flasche *L*, so dass das Wasser die Bürette *A* füllt, gibt dem Hahn *c* eine Vierteldrehung nach links, so dass die zweite Durchbohrung zum Rohr *B* führt, öffnet den Hahn des Gefässes *D*, senkt die Flasche *L* und öffnet vorsichtig den auf den Schlauch *s* gesetzten Quetschhahn, so dass die Kalilauge bis zur Marke *m* aufsteigt, worauf der Hahn geschlossen wird. In gleicher Weise werden auch die Flüssigkeiten der beiden anderen Gefässe bis zur Marke *m* aufgesaugt, wobei das Auge stets auf die aufsteigende Flüssigkeit gerichtet ist[1]). Dann werden die drei Stopfen mit den Glasröhren *x* luftdicht aufgesetzt.

In Röhre *B* bringt man zunächst etwa 1 Kubikcentim. Wasser, füllt beide Schenkel mit loser Baumwolle, setzt die Stopfen wieder ein und verbindet das Röhrchen *n* mittels eines Gummischlauches mit dem Glasrohre, oder bei hohen Temperaturen Porzellanrohre, welches mit Lehm luftdicht in den Rauchkanal o. dgl. eingesetzt ist, um den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhüten.

Zur Probe, ob der Apparat dicht ist, stellt man den Hahn *c* wagerecht, presst den Schlauch unmittelbar an dem Rohr im Rauchkanal mittels Quetschhahn oder der Hand fest zu und öffnet den Quetschhahn des Schlauches *s*. Die Wassersäule in *A* sinkt etwas, muss dann aber völlig fest stehen bleiben, da ein fortgesetztes langsames Sinken irgend eine Undichtigkeit verrathen würde, die natürlich zunächst beseitigt werden muss, sei es durch besseres Ueberziehen des Schlauches, festes Eindrücken des Stopfen oder Schmieren der Glashähne mit Vaseline.

Nachdem man die Bürette *A* durch Heben der Flasche *L* bis zur Marke 100 mit Wasser gefüllt hat, stellt man den Hahn *c* so, dass die Verbindung von dem Gummisauger *C* durch das Rohr *B* mit dem Rauchkanal hergestellt ist, und saugt durch 10- bis 15-maliges Zusammenpressen von *C* so lange, bis die ganze Leitung sicher mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist. Dieses geschieht am bequemsten in der Art, dass man mit der linken Hand *C* zusammenpresst, dann mit dem Daumen der rechten Hand den Röhrenansatz *r* schliesst und nun durch Oeffnen der linken Hand den Ballen aufblähen lässt, den Daumen lüftet, *C* wieder zusammenpresst u. s. w., bis der Zweck erreicht ist. Nun stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, öffnet den Quetschhahn von *s* und senkt die Flasche *L*, so dass sich die Bürette *A* mit dem zu untersuchenden Rauchgase bis zum Nullpunkt anfüllt, worauf c durch Vierteldrehung nach links wieder geschlossen wird. Das Gas ist jetzt zwischen den 4 Glashähnen und der Wassersäule in *A* eingeschlossen.

Zur Bestimmung der Kohlensäure öffnet man den Hahn von *D* und hebt *L* mit der linken Hand, so dass beim Oeffnen des Quetschhahnes auf *s* mit der rechten Hand das Gas in die Flasche *D* übertritt, senkt *L* wieder, bis die Kalilauge in *D* etwa zur Schlauchverbindung unter *m* reicht und treibt das Gas noch einmal durch Heben von *L* in das Kaligefäss. Durch Senken der Flasche *L* und vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes lässt man nun die Kalilauge wieder bis zur Marke *m* aufsteigen, schliesst den Glashahn, öffnet den Quetschhahn, hält die Flasche *L* so neben die Bürette, dass das Wasser in beiden Gefässen gleich hoch steht, schliesst den Quetschhahn wieder und liest endlich das zurückgebliebene Gasvolum ab. Der Stand des Sperrwassers gibt direkt den Procentgehalt des untersuchten Gases an Kohlensäure. In gleicher Weise lässt man das Gas in das Gefäss *E* zwei- bis dreimal übertreten, bis keine Volumabnahme mehr erfolgt; die Ablesung nach der erfolgten Einstellung gibt die Menge

1) Es empfiehlt sich, diese Operation zunächst mit reinem Wasser einzuüben und erst dann die Absorptionsflüssigkeiten einzufüllen. Der Apparat wird von W. Apel in Göttingen geliefert.

der Kohlensäure und des Sauerstoffs zusammengenommen, während durch gleiche Behandlung des Gases in dem Gefässe *F* ausserdem noch das Kohlenoxyd absorbirt wird. Bei den gewöhnlichen Feuerungen ist diese Prüfung auf Kohlenoxyd meist überflüssig, sobald einige Procente Sauerstoff gefunden werden.

Ist so die Analyse beendet, so stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, hebt *L*, öffnet den Quetschhahn und lässt das Wasser in der Bürette bis auf 100 aufsteigen, stellt *c* wieder senkrecht, füllt mittels *C* die Leitung mit dem zu untersuchenden Gase und nimmt eine neue Probe. Ist wie gewöhnlich kein Kohlenoxyd vorhanden, so kann man bei einiger Uebung alle 5 Minuten eine bis auf Zehntelprocent genaue Analyse ausführen.

Wird die Absorption nach 100 bis 200 Analysen träge, so entleert man mittels eines kleinen Hebers die Gefässe, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt sie von neuem mit Kalilauge, Pyrogallat und Kupferchlorür. Sollte durch Unachtsamkeit die Absorptionsflüssigkeit in das Harnrohr steigen, so hebt man die Flasche *L*, öffnet den Quetschhahn und spült so durch das destillirte Wasser die Lösung in das Gefäss zurück. Gelingt dieses nicht ganz, so zieht man den Schlauch *a* von Hahn *c* ab, gibt letzterem eine halbe Umdrehung und lässt durch Heben von *L* so lange Wasser durch das Hahnrohr und den Hahn *c* ablaufen (die übrigen sind geschlossen), bis dasselbe völlig rein ist. Wurde dabei das Sperrwasser in der Bürette unrein, so muss es erneuert werden. Man stelle den Apparat nie zur Seite, bevor man nicht sämmtliche Glashähne neu mit Vaseline gefettet hat.

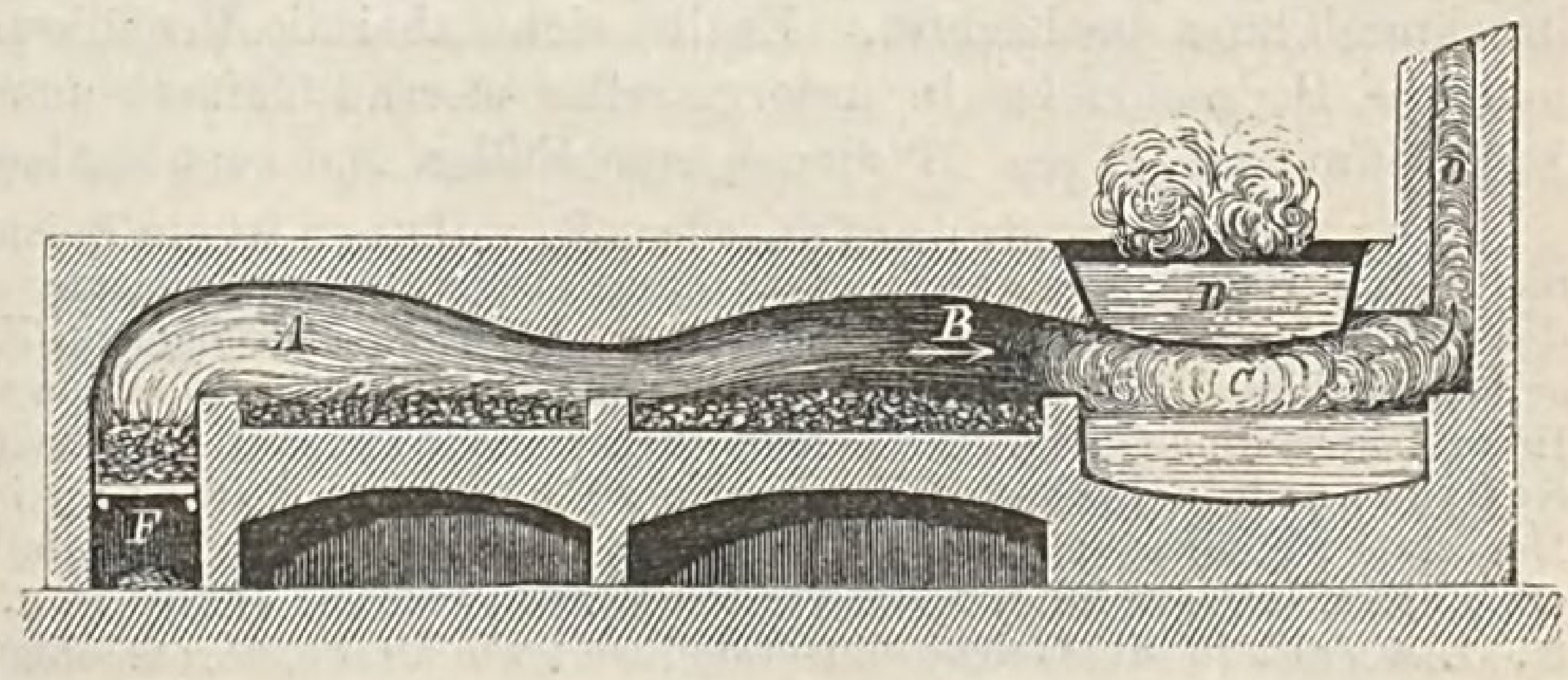
In englischen Fabriken verliert man nach den Untersuchungen von Wright (1867) bei der Umwandlung von Sulfat in Soda 20 Proc. des im Sulfat enthaltenen Natriums. Dieser Verlust vertheilt sich in folgender Weise:

Unzersetztes Sulfat	3,49
Unlösliche Natriumverbindungen	5,44
Verflüchtigung von Natrium	1,14
In den Rückständen bleibendes Natrium	3,61
Verlust beim Abdampfen und Calciniren der Laugen	6,56
	20,24 Proc.

Auch in den deutschen Fabriken ist der Verlust an Natrium ein erheblicher, selten unter 5 Proc. betragender. Wie A. Scheurer-Kestner gezeigt hat, findet beim Schmelzen der Rohsoda eine Reduction der Natronsalze zu metallischem Natrium nicht statt, vielmehr rührt der Verlust zum grössten Theile von unlöslichen Natriumverbindungen her, die sich in den Rückständen bilden.

In neuerer Zeit wendet man mit Erfolg in dem Sodaschmelzofen auch Gasfeuerung (s. d.) an. Da die Verbrennungsgase, welche von dem Herde des oben beschriebenen Sodaofens abziehen, eine sehr hohe Temperatur besitzen, so hat man zuweilen hinter dem Herde noch einen zweiten Herd angebracht, welcher dann zum Vorwärmen der Beschickung dient, während auf dem ersten die Soda fertig gemacht wird. Fig. 93 zeigt einen solchen Ofen mit den beiden Herden *A* und *B*, und es ist hier noch eine dritte Abtheilung *C* vorhanden, von der Form einer Pfanne, um zugleich das Eindampfen der Sodalauge durch die darüber ziehenden heissen Gase zu bewerkstelligen. Ueber dieser Abtheilung befindet sich die Pfanne *D*, in welcher die Lauge concentrirt wird, ehe sie nach *C* kommt.

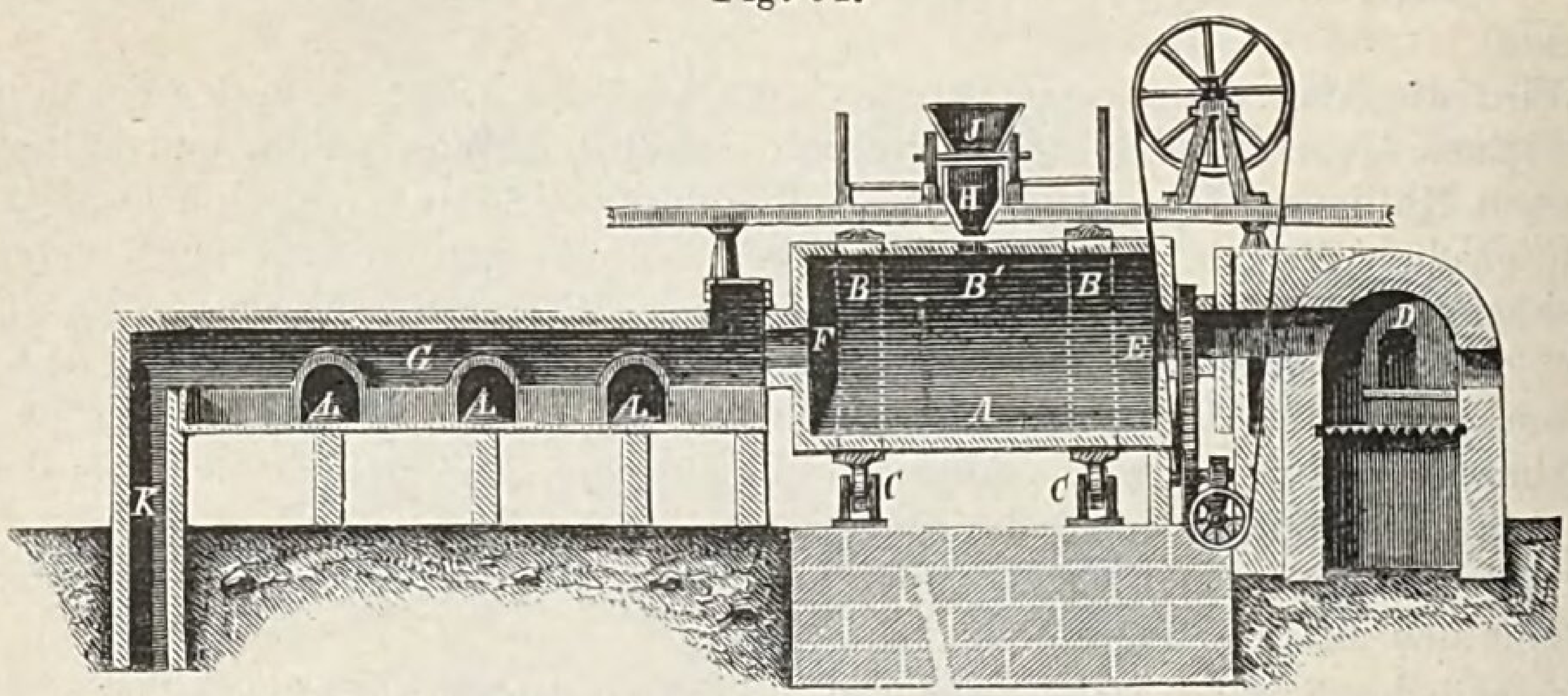
Fig. 93.



Sodaofen mit Drehherd.

Eine wichtige Art Sodaofen ist der Ofen mit Drehherd *(four tournant, revolver)* (Fig. 94)[1]). Im Wesentlichen besteht diese Einrichtung darin, dass der Herd des Ofens von einem Cylinder gebildet wird, welcher um seine horizontale Axe gedreht werden kann. Das Gemenge von Sulfat, Kalkstein und Kohle kommt in den inwendig mit feuerfesten Steinen überkleideten eisernen Cylinder *A*. Aeusserlich sind an demselben zwei Rippen *B* angegossen, mit denen der Cylinder auf zwei Paaren von mit entsprechenden Nuthen versehenen Rädern *C* ruht. Das eine

Fig. 94.



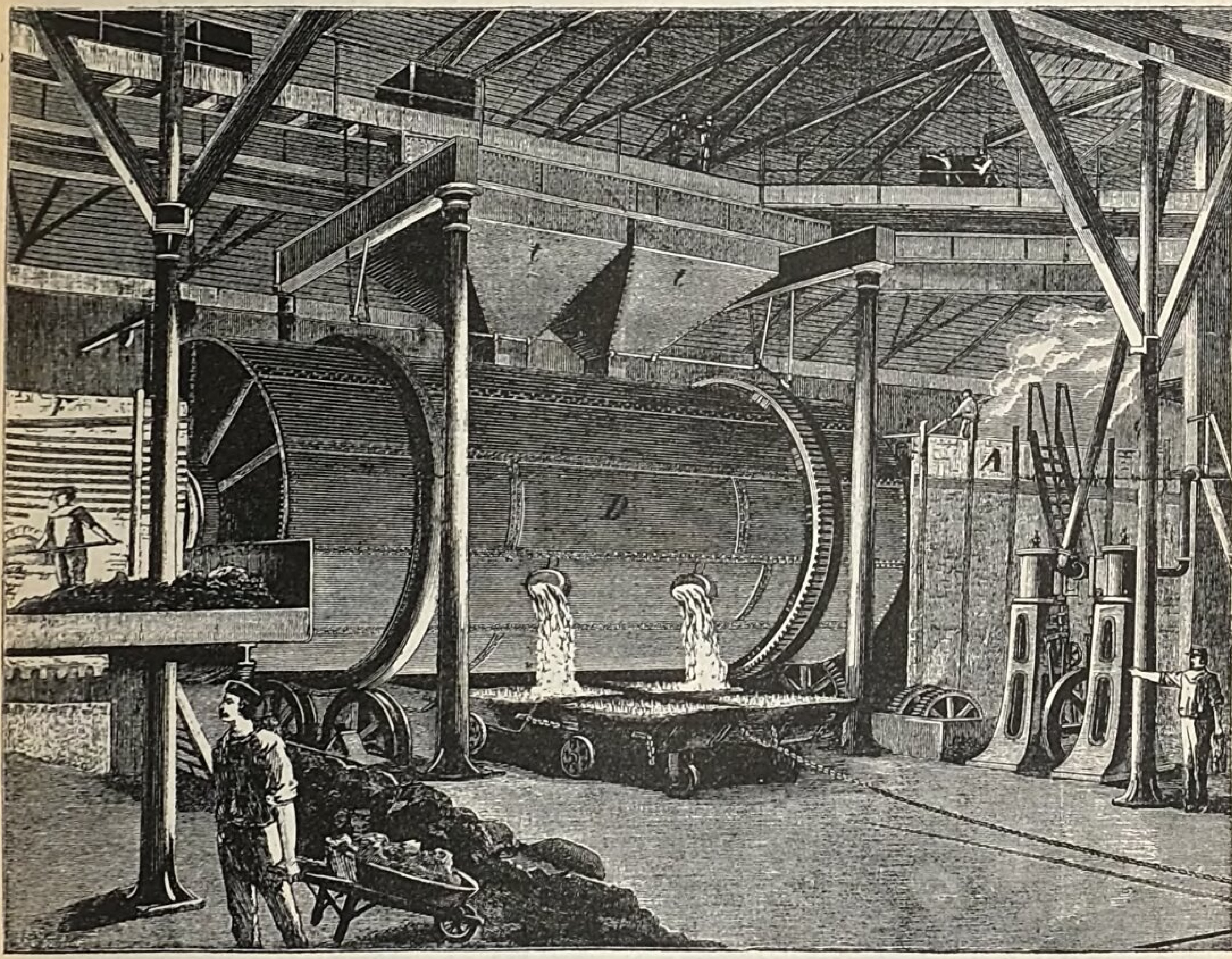
Paar Räder ist mit einer Axe versehen, durch deren Drehung den Rädern und durch diese dem Cylinder eine Drehung mitgetheilt wird. Die Feuerluft des Ofens *D* strömt durch die Oeffnung *E* in den Cylinder und geht dann durch *F* in das Pfannengewölbe *G* und dann durch den Fuchs *K* in den Schornstein. Nachdem das Innere des Cylinders bis zum Rothglühen erhitzt worden ist, bringt man die für eine Operation geeignete Menge der Materialien auf einen Wagen *J* durch einen, mit dem Cylinder nicht in fester Verbindung stehenden Rumpf oder Trichter *H* in den Cylinder. Nachdem die Hitze etwa 10 Minuten lang auf den Inhalt des Cylinders gewirkt hat, setzt man die Räder in Bewegung und lässt den Cylinder eine halbe Umdrehung machen. Darauf lässt man ihn wieder etwa 5 Minuten lang in Ruhe, worauf man ihm wieder eine halbe Umdrehung gibt. In dieser Weise wird fortgefahren, bis die Masse im Cylinder in Fluss geräth, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Dann wird der Cylinder in Drehung versetzt, so dass er in je drei Minuten sich ein Mal umdreht. Der Fortgang der Operation wird nun von Zeit zu Zeit durch Oeffnen einer in dem Cylinder angebrachten Thüre beobachtet. Ergibt sich dabei die Beendigung des Processes, so lässt man die Sodaschmelze in untergestellte eiserne Gefässe aus dem Cylinder abfliessen. Die Oeffnungen *B* und *B'* dienen zum Füllen und zum Entleeren.

Der rotirende Sodaofen oder „Revolver" ist ein Beispiel der vielen Bestrebungen, die theure Handarbeit durch Anwendung mechanischer Apparate zu ersetzen. Die erste Idee der Darstellung von Rohsoda in drehbaren Apparaten stammt von Elliot und Russell. Dieselben probirten mit mehreren von der Maschinenfabrik Robinson Cooks u. Comp. in St. Helens gebauten Oefen. Die eigentlichen Schwierigkeiten wurden jedoch erst durch J. C. Stephenson in der Fabrik der Jarrow Chemical Company in South-Shield überwunden. Der erste Revolver wurde im J. 1854 an diese Gesellschaft ebenfalls von Cooks in St. Helens geliefert, aber erst im J. 1868 wurden von Gaskell, Deacon u. Comp. in Widnes und von A. G. Kurtz in St. Helens die ersten weiteren Drehapparate eingeführt. Von dieser Zeit an haben diese Apparate in fast allen englischen Sodafabriken Eingang gefunden. Der grösste bis jetzt

1) J. 1875. 372; 1877. 295; 1880. 275.

gebaute Revolver wurde aber kürzlich von der genannten Maschinenfabrik in St. Helens für die Widnes Alkali Company in Widnes gebaut und verrichtet die Arbeit von 18 Handöfen, bedeckt aber nur den Raum von drei derselben; der Drehapparat liefert täglich 80 bis 90 Tonnen Rohsoda. Die Feuerung *F* (Fig. 95) bedeckt eine Grundfläche von 5,1 Meter $\times$ 3,1 Meter und erfordert stündlich 1,27 Tonnen Kohle. Der eigentliche Drehcylinder (Revolver) *D* besteht aus einem schmiedeeisernen, mit feuerfesten Steinen ausgefütterten Cylinder, welcher mit zwei

Fig. 95.



Stahltragringen versehen ist. Die Tragringe ruhen auf vier kleinen Rädchen. Der Revolver wird durch eine Zahnradübersetzung durch zwei danebenstehende kleine gekuppelte Dampfmaschinen in Bewegung gesetzt. Ueber denselben befinden sich die Fülltrichter *t*, hinter denselben Abdampfpfannen *A* zur Verwerthung der Abhitze.

Die Rohsoda hat annähernd folgende Zusammensetzung:

Natriumcarbonat	45
Schwefelcalcium	30
Aetzkalk	10
Calciumcarbonat	5
Fremde Stoffe	10
	100

Beträchtliche Mengen von Rohsoda werden namentlich in England ohne weitere Behandlung zur Seifenfabrikation, in der Bleicherei und zur Fabrikation von Bouteillenglas verwendet.

Auslaugen der Rohsoda.

c) Ueberführung der Rohsoda in gereinigte Soda durch Auslaugen und durch Abdampfen. Die Rohsoda wird durch Auslaugen

mit Wasser in eine Lösung von Natriumcarbonat und in einen unlöslichen Rückstand (Sodarückstand, Sodakalk, Sodaäscher) zerlegt. 100 Th. Rohsoda geben dabei

in Wasser lösliche Stoffe . . .	45,0 Theile
Sodarückstand	58,7 „
	103,7 Theile.

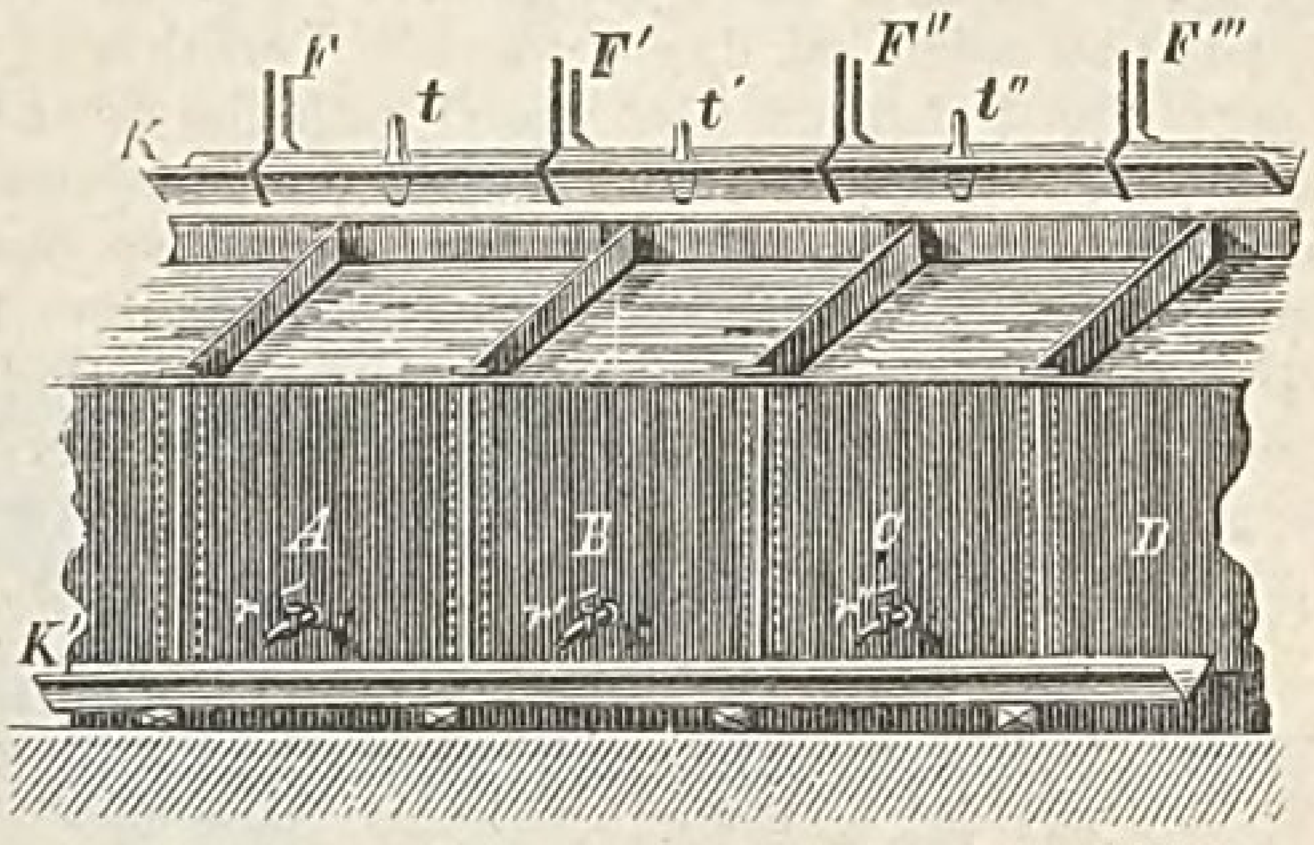
Die Blöcke der englischen Rohsoda sind im Allgemeinen von dunklerer Farbe und weit kohlereicher als die Soda der continentalen Fabriken. Vor dem Auslaugen setzt man sie gewöhnlich 1 bis 2 Tage lang der Luft aus, in einigen Fabriken sogar 10 bis 12 Tage, nicht nur um sie vollständig erkalten zu lassen, sondern auch, damit sie etwas zerfallen, wodurch die spätere Behandlung erleichtert wird. Wie J. Kolb gefunden hat, erleidet die Rohsoda während des *Zerfallens* folgende Veränderungen: Das Aussetzen der Rohsoda an vollkommen trockene Luft ändert, wie lange es auch anhält, deren Beschaffenheit nicht merklich; es kann dieselbe, wenn sie verbrannt ist, d. h. Schwefelnatrium enthält, bis zu einem gewissen Grade nur verbessern, indem das Schwefelnatrium in thioschwefelsaures Natron übergeht. Bei 100° scheint trockne Luft ebenfalls ohne Wirkung auf die Rohsoda zu sein; aber in dem Maasse, als die Temperatur noch höher steigt, und besonders wenn sie Glühhitze erreicht, verwandelt das Schwefelcalcium sich in schwefelsauren Kalk, welcher den Titre der Soda verringert, indem er beim Auslaugen sich mit kohlensaurem Natron unter Bildung von schwefelsaurem Natron zersetzt. Nach Pelouze beginnt die Verringerung des Titre schon zwischen 200 und 300° merklich zu werden. Man begreift hiernach, wie wichtig es für den Fabrikanten ist, die Abkühlung der Soda nach dem Herausnehmen aus dem Ofen zu beschleunigen und diese Abkühlung bei Abschluss der Luft in dicht verschlossenen Wagen stattfinden zu lassen. Beim Aussetzen der Rohsoda an die feuchte Luft entwickelt sich in Folge der Zersetzung des in der Rohsoda stets enthaltenen Cyannatriums Ammoniak und es geht der Kalk zunächst in Hydrat über; indem er dabei an Volumen zunimmt, bringt er Risse in dem Sodaklumpen hervor, welcher dann in Stücke zerfällt. Das Kalkhydrat geht langsam in Calciumcarbonat über, woraus eine Verringerung des Gehaltes der Lauge an Aetznatron entspringt. Zugleich oxydirt sich das Schwefelnatrium (dessen Gegenwart immer durch rothe Flecken angezeigt wird) und geht in Natriumthiosulfat über. Wenn dies die einzigen Reactionen wären, so würde das Aussetzen an die feuchte Luft günstig wirken; aber dieser günstige Einfluss wird durch die Oxydation des Schwefelcalciums aufgewogen. Die feuchte Luft kann somit, ebenso wie trockne Luft, nur bei unverbrannter Soda günstig wirken. Wenn sie auch mit der Zeit die Kausticität einer gut bereiteten Soda vermindert, so geschieht dies doch nur zum Nachtheil ihres Alkaligehaltes, den sie zugleich und ebenso rasch verringert. Die Einwirkung der Luft darf daher im Allgemeinen nur so lange dauern als nöthig ist, damit der Kalk zum Theil in Hydrat übergehe. Dadurch wird nämlich die Zertheilung der Rohsoda, welche bei deren Härte immer schwieriger ist, wesentlich erleichtert. Die auf das Zerfallen derselben zu verwendende Zeit kann je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft und dem Gehalt der Soda an freiem Kalk von drei bis sechs Tagen dauern. Selten dürfte ein längeres Aussetzen an der Luft ohne Nachtheil und die in den englischen Sodafabriken herrschende Gewohnheit, die Rohsoda mitunter 12 Tage lang der Luft auszusetzen, verwerflich sein.

Die älteste Methode des Auslaugens bestand darin, die Rohsoda fein zu mahlen und das gesiebte Pulver mit der vierfachen Gewichtsmenge Wasser anzurühren. Nachdem das ungelöst Gebliebene sich abgesetzt, goss man die erhaltene Sodalösung ab, welche mit neuer Rohsoda zusammengebracht wurde, und diesen Vorgang wiederholte man drei- bis viermal. Zugleich wurde die vom ersten Bottich abgegossene Sodalösung durch reines Wasser ersetzt, welches nach und nach von einem Bottich zum andern wanderte. Auf diese Weise wurden der Rohsoda alle löslichen Bestandtheile entzogen. Wie leicht einzusehen, litt dieses Auslaugeverfahren an mehreren Uebelständen; einmal ist hierbei die lösende Kraft des Wassers keine ununterbrochene, indem sie sich nur beim Umrühren äussern kann; die gelösten Mengen sind daher nie beträchtlich. Das andere Mal erfordert dasselbe viel Handarbeit. Es findet daher wohl nirgends mehr Anwendung.

Die Methode des Auslaugens durch einfache Filtration, wegen der vielen Arbeit auch keineswegs zu empfehlen, besteht darin, die Rohsoda in Kästen aus Schwarzblech zu bringen, die mit einem siebähnlich durchlöcherten falschen Boden versehen sind und sie darin mit Wasser zusammenzubringen. Eine Reihe von Blechkästen A, B, C, D (Fig. 96), von 1,5 Meter Höhe, 1,8 Meter Breite und 2 Meter Länge, ist neben einander auf einer Erhöhung aus Mauerwerk aufgestellt. 25 Centimeter vom Boden entfernt befindet sich der durchlöcherte falsche Boden von Holz oder von gelochtem Bleche. Eine über den Kästen angebrachte hölzerne Röhrenleitung K, die durch die Eisen F, F' gehalten wird, leitet durch die Zapfen t, t' und t'' die Flüssigkeit in die Kästen. An letzteren sind unterhalb des falschen Boden Hähne r, r' und r'' angebracht, durch welche man die Flüssigkeit aus den Kästen in die Rinne K' ablassen kann.

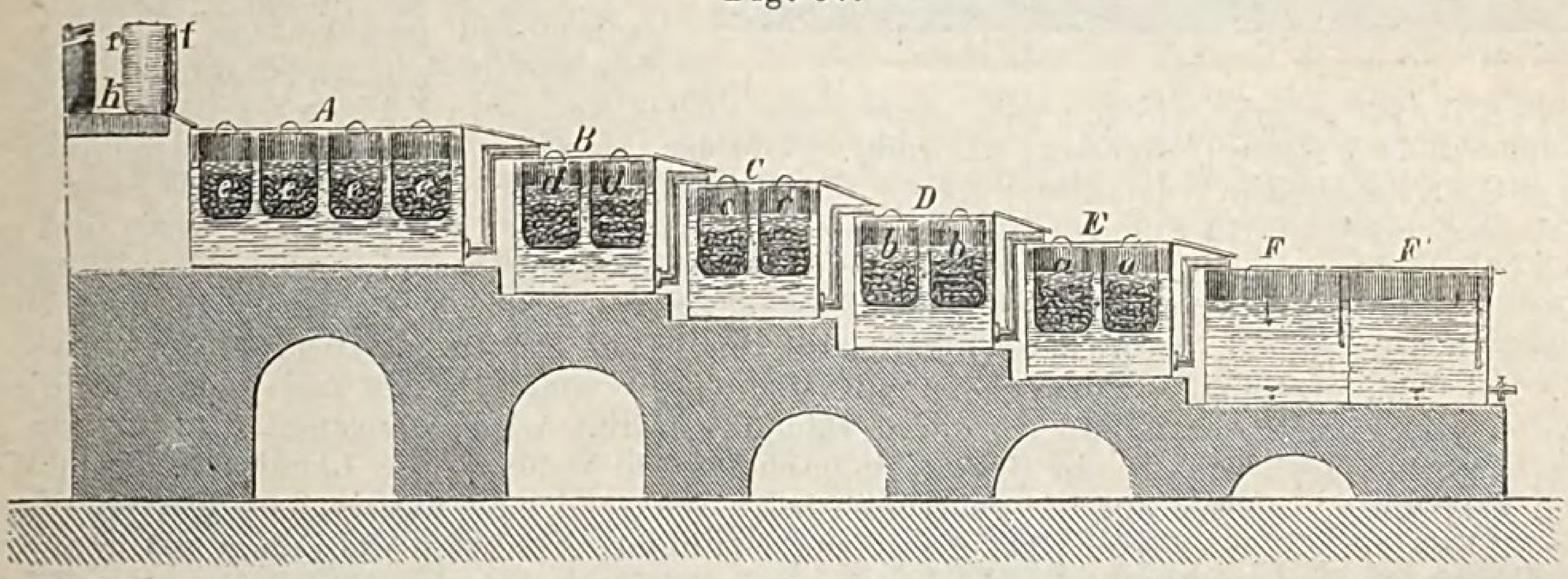
Die Rohsodablöcke kommen in Stücke von Kopfesgrösse zerschlagen auf den falschen Boden, wo sie einem wiederholten Auslaugungsprocess unterworfen werden. Nehmen wir an ein System der drei Kästen *A*, *B*, *C* und den Kasten *A* mit frischer Rohsoda, *B* mit einmal und *C* mit zweimal ausgelaugter Rohsoda beschickt, so lässt man in jeden der drei Kästen durch die Rinne *K* die letzten Aussüsswässer einer vorhergehenden Auslaugung treten. Diese Wässer bleiben acht Stunden in jedem Kasten. Nach Ablauf dieser Zeit lässt man die Lauge (die 30° B. zeigt) durch *r* in die Rinne *K'* abfliessen, ebenso auch die weit schwächeren Laugen aus *B* und *C*, die in grossen Reservoirs sich mit der Lauge aus *A* mischten und deren Titer auf etwa 25° B. herabdrücken. Man lässt von Neuem Aussüsswasser auf *A* und *B* und in einen vierten, mit neuer Rohsoda beschickten Kasten *D* laufen; nach acht Stunden leitet man die Laugen in das Reservoir, das bereits die Laugen der ersten Arbeit enthält, u. s. w. fort. Dadurch ist es möglich, ununterbrochen eine Lauge von 25° B. Dichte zu haben. Nachdem der Inhalt eines jeden Kastens einer dreimaligen Auslaugung unterworfen worden war, beendigt man das Aussüssen der Rückstände mit bis auf 50° erwärmtem Wasser. Die hierbei gewonnenen Flüssigkeiten dienen, wie oben bemerkt, zum Auslaugen der Soda in den Kästen *A*, *B* und *C*.

Fig. 96.



Der von Clément Desormes eingeführte Auslaugeapparat besteht (Fig. 97) aus einer Anzahl von staffelförmig aufgestellten Eisenblechkästen. Die Anzahl der Kästen beträgt 12 bis 14, die Abbildung hat deren nur fünf, *A*, *B*, *C*, *D*, *E*. Der obere Kasten *A* ist von Gusseisen und doppelt so gross als die übrigen. Durch gebogene Röhren, welche etwa 15 Centim. über dem Boden angebracht sind, kann die Flüssigkeit jedes höher stehenden Kastens in den zunächst tiefer stehenden fliessen, also aus *A* nach *B*, aus *B* nach *C* und so fort. Der unterste

Fig. 97.

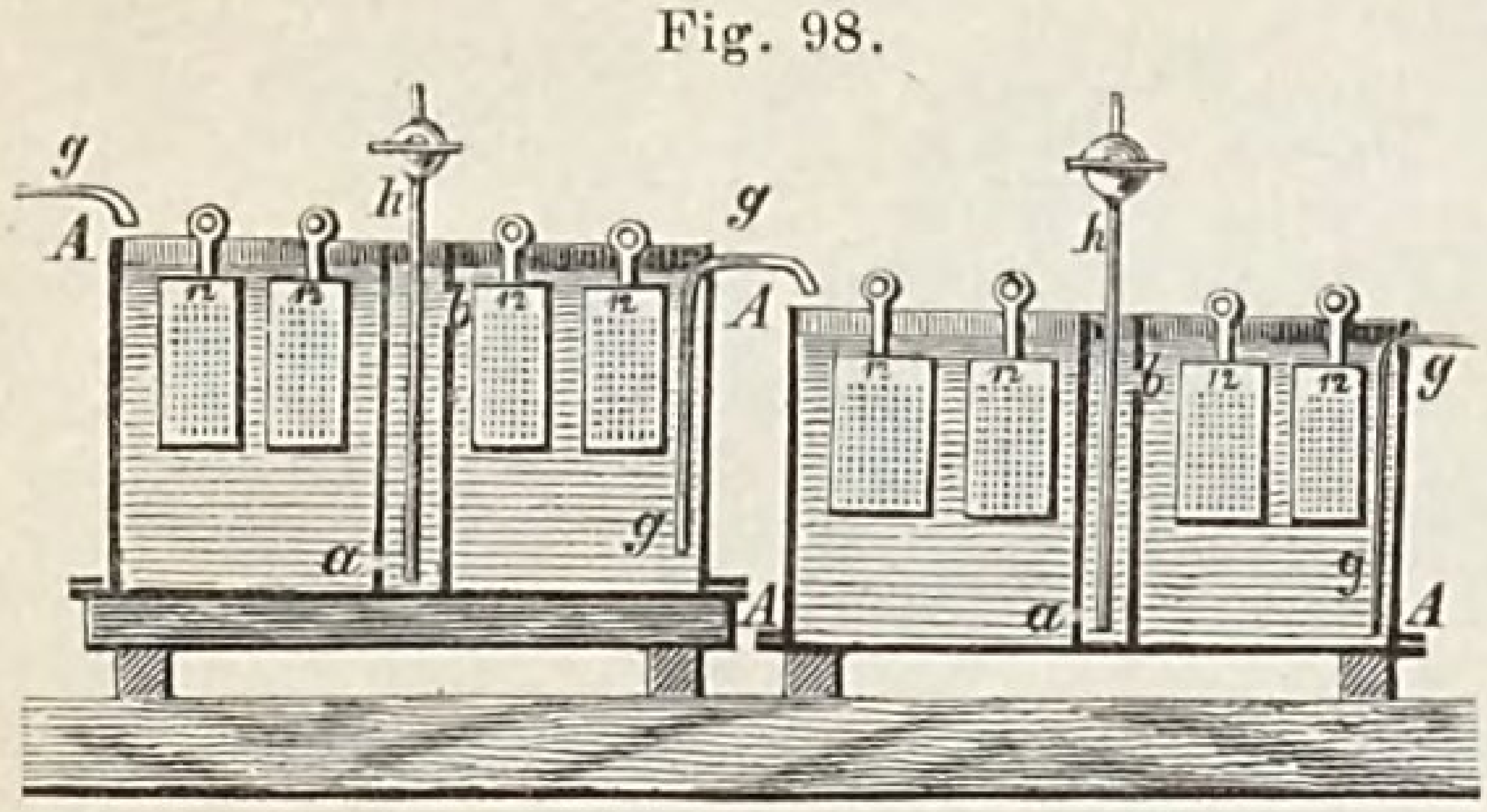


Kasten *E* gibt die Flüssigkeit in die Klärkästen *F F'* ab, von den sechs vorhanden sind, und welche unter einander durch Röhren in Verbindung stehen, die etwa 10 Centim. unter dem oberen Rande sich befinden. Die auszulaugende und fein gemahlene Rohsoda kommt in siebartig durchlöcherte Blechgefässe *f*, *e*, *d* u. s. w. Soll das Auslaugen beginnen, so werden die Auslaugekästen mit warmem Wasser gefüllt, hierauf werden zwei Blechgefässe je mit 50 Kilogrm. Rohsoda beschickt, mittels einer durch die Handhaben gesteckten Stange, in den untersten Auslaugekasten *E* gehängt, nach 25 bis 30 Minuten werden sie herausgenommen, in *D* eingehängt, während in *E* zwei neue kommen, u. s. f., so dass nach 8 Stunden, wenn 14 Auslaugekästen vorhanden sind, nicht allein in dem ersten Kasten *A* sich Sodagefässe befinden, welche in allen Kästen gewesen sind, sondern dass schon zwei solcher Gefässe *f* aus *A* herausgenommen und zum Abtropfen auf *k* gestellt sind. Nach einer halben Stunde wird aus diesen Gefässen der Rückstand in einen Karren geleert, um aus der Fabrik entfernt zu werden, während *e* an die Stelle von *f* zum Abtropfen kommen, *d* an die Stelle von *e* u. s. f., in *E* endlich zwei neugefüllte Gefässe. Jedesmal wenn zwei neue Gefässe in den untersten Kästen eingehängt werden, lässt man nun in den obersten Kasten *A* ungefähr doppelt so viel Wasser fliessen, als das Volumen der Soda beträgt. Das Wasser verdrängt die schwerere Lauge am Boden, diese fliesst durch das

Rohr in das nächstfolgende Gefäss *B*, macht hier wieder die schwerere Lauge nach *C* überfliessen u. s. w., so dass zuletzt die fast gesättigte Lösung aus *E* in die Klärkästen *F* läuft, wo sich die aufgeschwemmten trübenden Substanzen ablagern. Die Temperatur muss in den Auslaugekästen auf 45 bis 50° erhalten werden, nicht höher, weil sonst, wie man sagt, das Schwefelcalcium eine Zersetzung erleidet. Zum Erwärmen dienen Dampfröhren, welche in die Kästen münden, etwa in einem Dritttheile ihrer Höhe. Auch in den Klärkästen wird die Lauge durch Dampf erwärmt, damit nicht Salz auskrystallisire. Das Einhängen der Soda in durchlöcherten Gefässen in die Auslaugekasten ist das bekannte Verfahren, bei welchem man die aufzulösenden oder auszulaugenden Substanzen an die Oberfläche des Lösungsmittels bringt, was das Gelöstwerden ausserordentlich beschleunigt, indem die entstandene concentrirte Lauge sich dabei nicht um den aufzulösenden Körper ansammelt und so die fernere Einwirkung des Lösungsmittels hindert, sondern zu Boden fliesst und daher stets dem Lösungsmittel Platz macht. Haben die Seihgefässe eine so bedeutende Grösse, dass sie, mit Soda gefüllt, nicht von den Arbeitern gehoben werden können, so geschieht dies mittels eines verschiebbaren Flaschenzuges. Der Flaschenzug ist nämlich an einem kleinen Wagen befestigt, welcher oben auf einer Eisenbahn läuft, die sich über die Reihe der Auslaugekästen hinzieht.

Durch Fig. 98 sind zwei Auslaugekästen in vergrössertem Maassstabe und von etwas veränderter Einrichtung dargestellt. Jeder Kasten ist hier in der Mitte durch eine senkrechte doppelte Scheidewand in zwei Abtheilungen getheilt, welche durch die Oeffnungen *a* und *b* mit einander in Verbindung stehen. In den Raum zwischen den beiden Scheidewänden münden die Dampfröhren *h*; *g* sind die Ueberlaufröhren; *n*. . die Seiher von Eisenblech, an den schmalen Seitenwänden mit durchlochten Laschen versehen, um die Stange zum Translociren hindurchstecken zu können. Dieses Auslaugeverfahren findet noch in vielen Sodafabriken Anwendung.

Fig. 98.

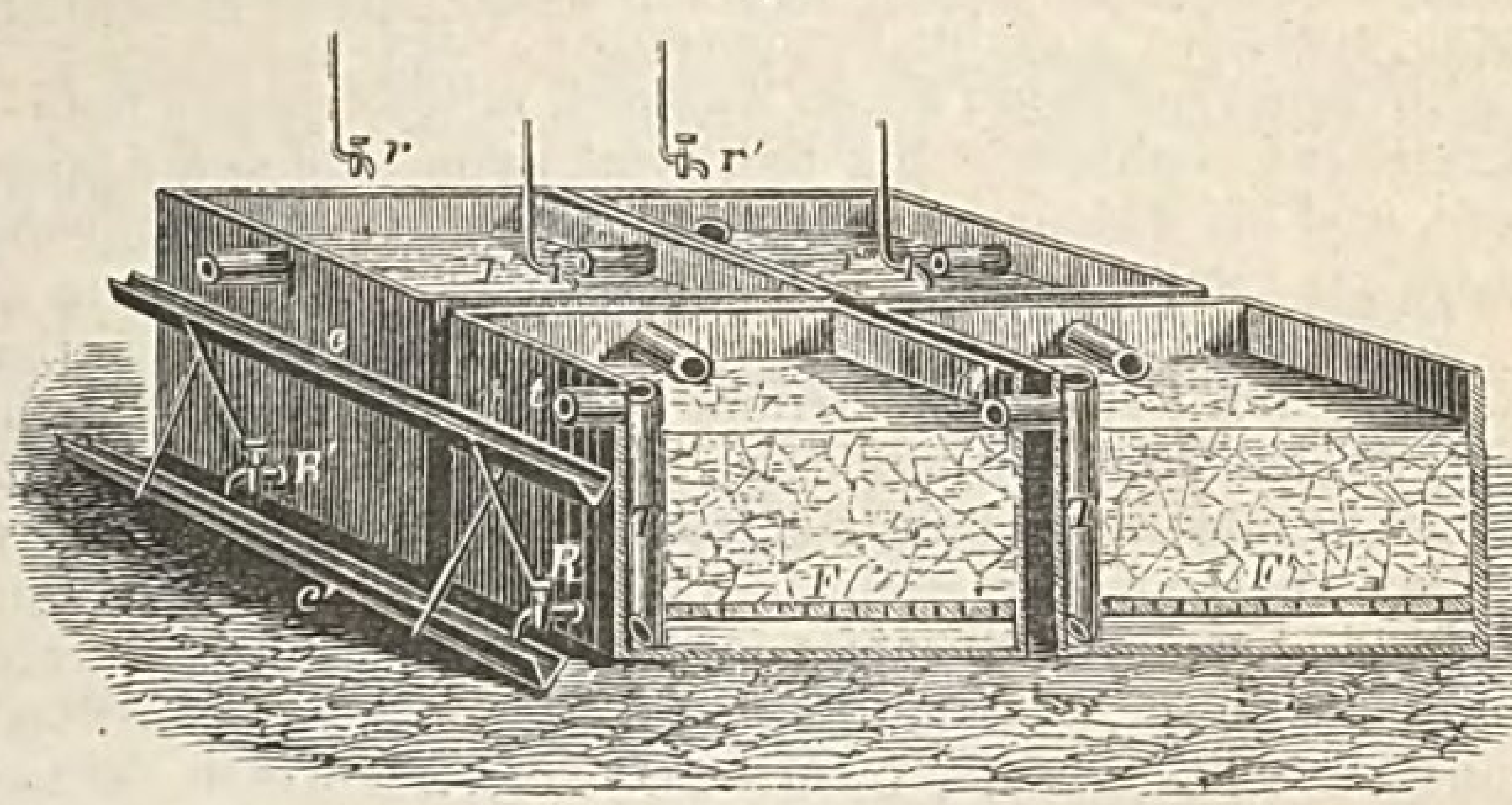


Nach Angaben von Dürre soll der nachstehend beschriebene Apparat dem eben beschriebenen noch vorzuziehen sein. Es stehen vier schmiedeeiserne oder gusseiserne Kästen von etwa 1,6 Meter Länge, 1,6 Meter Breite und 1,65 Meter Tiefe terrassenförmig. Von der, zu faustgrossen Stücken zerschlagenen rohen Soda kommen in jeden dieser Kästen 500 Kilogrm. mit der nöthigen Menge Wasser. Das Auslaugen erfolgt in 12 Stunden, während welcher die Soda vier Mal umgesetzt wird, und zwar nach jedesmal 3 Stunden in den zunächst höher stehenden Laugekasten, so dass der Rückstand nach 12 Stunden als erschöpft aus dem obersten Kasten ausgeworfen wird. In den beiden obersten Kästen findet das Auslaugen kalt statt, im dritten Kasten bei etwa 44°, im vierten bei 56°. Die Lauge gelangt aus dem obersten Kasten ohne Weiteres in den folgenden, aus diesem aber erst in eine Cisterne, wo sie durch Dampf erwärmt wird; zwischen dem dritten und vierten Kasten ist ebenfalls ein Gefäss eingeschaltet, in welchem die Lauge auf ihrem Wege nach dem vierten Kasten auf 56° gebracht wird. Während man nun in den obersten Kasten alle drei Stunden Wasser nachgibt, fliesst aus dem untersten Kasten die Lauge mit der geeignetsten Concentration (24° B.) in einen grösseren Behälter. Vier solcher Reihen von Kästen, mit den dazu gehörenden Wärmegefässen, bilden ein System.

Der sogen. Shanks'sche (richtiger Buff-Dunlop'sche) Auslaugeapparat benutzt die Thatsache, dass eine Lösung um so schwerer wird, je mehr Salze sie gelöst enthält, und dass einer Flüssigkeitssäule einer schwachen Lauge von einer gewissen Höhe durch eine minder hohe Flüssigkeitssäule einer stärkeren Lauge das Gleichgewicht gehalten wird. Nach diesem Principe stehen die Bottiche in der Zahl von vier bis acht (Fig. 99 S. 225) in einer Reihe horizontal neben einander; durch dieselben läuft Wasser, welches, indem es die Bottiche durchströmt, die Soda auslaugt und dadurch von Bottich zu Bottich dichter wird; der Stand der Flüssigkeit sinkt von Bottich zu Bottich, von dem ersten an, der reines Wasser enthält, bis zu dem letzten, von welchem gesättigte Sodalauge abläuft. Obgleich also die Bottiche in einer Horizontalebene stehen, ist doch der Flüssigkeitsstand darin staffelförmig. Die Bottiche sind mit einem falschen Boden *F* aus gelochtem Blech versehen. Vom Boden eines jeden Bottichs geht ein Rohr *T*, welches an beiden Seiten offen ist und dessen untere Oeffnung diagonal geschnitten ist, bis an die Oberfläche und trägt seitlich ein kurzes Rohr *t*, welches, wie aus der Zeichnung hervorgeht, einen Bottich mit dem andern verbindet. Durch die mit Hähnen versehenen Wasserleitungsrohre *r* kann jeder Bottich mit Wasser versehen werden. Durch die am Boden der Bottiche

befindlichen Hähne *R* kann die Lauge in die Rinne *c'* geleitet werden. Vier Waschungen sind in der Regel genügend. — Der eine Bottich enthält also Rohsoda, welche bereits drei Waschungen durchgemacht hat, und daher nur geringe Mengen löslicher Salze enthält. Dieser Bottich (I) erhält demnach Aussüsswasser, welches dann, nachdem es der Soda alles Lösliche entzogen, in den Bottich (II) gelangt, dessen Soda erst zweimal ausgewaschen worden war; hierauf geht die Lauge in den Bottich (III), dessen Inhalt erst ein einziges Mal mit Wasser in Berührung gewesen war, und endlich in den mit frischer Rohsoda beschickten Bottich (IV). Von da aus läuft die Lauge nach dem Sammelbehälter. Der Bottich (I) wird mit Rohsoda versehen und ändert durch die in die Oeffnungen der Blechrohre gebrachten Zapfen den Weg der Lauge in der erforderlichen Weise ab. Diese Anordnung gestattet dem Arbeiter, sich zwei nebeneinanderstehende Bottiche herauszusuchen und den einen davon zum Eintritts-, den andern zum Austrittsbottich zu machen. Da die Bottiche abwechselnd gefüllt und entleert werden, so enthält derjenige, der zuletzt beschickt wurde, auch die reichhaltigste Substanz und die gesättigtste Flüssigkeit, die am dichtesten ist und deshalb am tiefsten steht; folglich ist dieser Bottich bis zur neuen Reihenfolge der Austrittsbottich, aus welchem man die gesättigte Lauge gewinnt. Andererseits enthält der Bottich, in welchem in diesem Augenblicke die erschöpfteste Masse sich befindet, die schwächste Lauge und diese folglich im höchsten Stande. Dieser Bottich bildet selbstverständlich das Eintrittsgefäss für das reine Wasser. Sobald die Beschickung in diesem Bottich völlig erschöpft ist, entfernt man sie und ersetzt sie durch neue Beschickung; durch Oeffnen einer Reihe von Hähnen wird dieser Bottich in den Austrittsbottich übergeführt. Zugleich leitet man den Strom kaltes Wasser in den benachbarten Bottich u. s. w. Je mehr Bottiche eine Reihe enthält, um so eher lässt sich eine bestimmte Menge Rohsoda in einer gegebenen Zeit erschöpfen. Es gibt jedoch praktische Grenzen, die nicht überschritten werden dürfen, sowohl für die Anzahl der Auslaugungsgefässe, als auch für die Schnelligkeit des Wasserstromes. Es genügt, dass die ablaufende Lauge eine Dichte von etwas unter 1,3 (1,27 bis 1,286) habe, was einem Gehalt von ungefähr 13,5 Proc. vom Gewichte der Flüssigkeit entspricht. Die Vortheile des neuen Auslaugeverfahrens in seiner Anwendung auf Sodafabrikation sind folgende: 1) der Transport der Rohsoda von Bottich zu Bottich fällt hinweg, da die Soda in demselben Behälter bleibt vom Anfang bis zu Ende und man erspart beträchtlich an Handarbeit; 2) da die rohe Soda von der Flüssigkeit bedeckt bleibt, so setzt sie sich niemals so fest zusammen, wie es nach dem älteren Verfahren häufig geschieht und wodurch das Auslaugen so bedeutend erschwert wird. Im Gegentheile die umgebende Flüssigkeit trägt die rohe Soda hydrostatisch, so dass die Masse immer poröser wird in dem Maasse, als das Auslaugen fortschreitet, wodurch das Auslaugen befördert und vervollständigt wird; 3) der abwärts gehende Strom der Flüssigkeit nimmt den dichtesten Theil der Lösung mit fort, so dass die Operation mit geringeren Wassermengen, in weniger Zeit und weit vollständiger verläuft, als wenn die Filtration eine aufsteigende gewesen wäre; 4) die Schnelligkeit und das Continuirliche der Operation entziehen das Alkali schleunigst der Einwirkung des unlöslichen Calciumsulfuretes und kürzen die Dauer der graduellen Reactionen, durch welche sich lösliche Schwefelmetalle bilden und zwar zum grossen Nachtheile für das Produkt; 5) die grosse Concentration der so gewonnenen Lauge kürzt die Abdampfungsdauer ab, wodurch ganz wesentlich an Brennstoff gespart wird.

Fig. 99.



Die Beschaffenheit der durch Auslaugen der Rohsoda gewonnenen und durch Absetzenlassen geklärten Lauge ist von der Beschaffenheit der Rohsoda, von der Dauer der Einwirkung der Luft und des Wassers und der dabei angewandten Temperatur abhängig, so dass allgemeine Angaben darüber nicht gemacht werden können. Trockene Rohsoda enthält kein Aetznatron, dessen Gegenwart in der Lauge rührt nur von der Einwirkung des Kalkes auf das Natriumcarbonat bei Gegenwart von Wasser her. Auch das Schwefelnatrium kann in einer normal bereiteten Rohsoda nur spurenweise vorkommen, aber die Menge des Schwefelnatriums in der Lauge kann noch weit mehr wechseln als die des Aetznatrons, und ist nur von der Art und Weise des Auslaugens abhängig. Meistens ist es Natriummonosulfuret, welches in der Lauge enthalten ist, entstände auch Polysulfuret, so würde es durch das zugleich vorhandene Aetznatron

in Monosulfuret verwandelt werden. Die Menge des Wassers, die man zum Auslaugen der Rohsoda anwendet, ist ohne Einfluss auf die Kausticität der Lauge, während die Schwefelnatriummenge, wie oben bemerkt, mit der Wassermenge, der Digestionsdauer, der Temperatur- und Concentrationszunahme gleichfalls zunimmt. Dies ist eine Folge der vermehrten Löslichkeit des Schwefelcalciums, welches mit Wasser in Calciumsulfhydrat und Kalkhydrat zerfällt; erstere Verbindung gibt dann mit dem Aetznatron Schwefelnatrium und zwar um so leichter, je concentrirter die Lauge ist. Auch kohlensaures Natrium setzt sich mit dem Schwefelcalcium um: je verdünnter die Lösung, je höher die Temperatur und je länger die Einwirkung war. Für die Praxis folgt daraus, dass man die Rohsoda rasch auslaugen, dabei möglichst wenig Wasser anwenden und die Temperatur so niedrig wie möglich halten muss. Es wäre ein grosser Fortschritt, erfände man einen Apparat, mittels dessen man die Rohsoda in der Kälte in einigen Stunden (und nicht, wie bei den jetzt angewendeten Apparaten, in einigen Tagen) auslaugen könnte, und bei welchem man nur so wenig Wasser anzuwenden brauchte, dass man sofort ganz concentrirte Lauge erhielte. Diese Laugen würden dann frei von Schwefelnatrium sein.

Eisen können Sodalaugen nach F. Hurter enthalten als Eisensulfid, Eisencarbonat, Eisensäure und Ferrocyannatrium. Das Eisensulfid wird nur dann in Lösungen von Natriumcarbonat vorkommen, wenn dieselben Natriumsulfid enthalten. Das Eisensulfid setzt sich aus solchen Lösungen, wie längst bekannt, bei längerem Stehen von selbst und zwar ganz vollständig ab. Das Absetzen wird nicht beschleunigt durch Zusatz von Bicarbonat, wie irrig angenommen wird, wohl aber durch Zusatz von dichtem Eisensulfid, welches die in Lösung, wahrscheinlich nur in höchst feiner Vertheilung, enthaltene Menge von Eisensulfid mit niederreisst. Als Eisencarbonat kommt das Eisen vor in Lösungen, welche entweder durch Oxydation oder durch Entschweflung mittels eines Metalloxydes, z. B. Zinkoxyd, von Schwefelnatrium befreit und nachher mit Kohlensäure behandelt worden sind. Eine Bicarbonat enthaltende Lösung von kohlensaurem Natron löst Eisenoxyd in beträchtlicher Menge. Die Lösung ist nicht wie diejenige des Eisensulfides gefärbt, sondern vollständig farblos und setzt das Eisen auch nach langer Zeit nicht ab. Zusatz von kaustischem Natron entfernt sofort und vollständig das Eisen aus einer solchen Lösung.

Als Eisensäure kommt das Eisen bisweilen in geschmolzenem kaustischem Natron vor. Dies ist aber nur bei fehlerhafter Arbeit möglich.

In Rohsodalaugen, wie sie aus der Laugerei kommen, kann nur Eisensulfid und Ferrocyannatrium vorhanden sein.

Als Beispiel der Zusammensetzung einer Rohlauge (vgl. S. 228) sei die Analyse einer solchen Lauge (aus der Fabrik von Matthes und Weber zu Duisburg a/Rh.) angeführt. Vol.-Gewicht = 1,25. 1 Liter Lauge enthielt 313,9 Grm. festes Salz, welches in 100 Th. zusammengesetzt war aus

Natriumcarbonat	71,250 Proc.
Natriumhydrat	24,500
Kochsalz	1,850
Natriumsulfit	0,102
Natriumthiosulfat	0,369
Schwefelnatrium	0,235
Cyannatrium	0,087
Thonerde	1,510
Kieselerde	0,186
Eisen	Spuren

Ueber die *Verwerthung der Sodarückstände* wird weiter unten die Rede sein.

Abdampfen der Lauge.

β) Abdampfen der Lauge. Die durch Absetzenlassen in den Klärbehältern von allen schwebenden Theilchen befreite Rohlauge enthält wesentlich Natriumcarbonat und Aetznatron, ausserdem Kochsalz und andere Natronsalze in geringer Menge. Beachtenswerth ist die Gegenwart von Schwefeleisen-Schwefelnatrium in der Rohlauge, welches die Ursache der Färbung des Sodasalzes beim Eindampfen ist. Um die Ausscheidung dieser für den Betrieb störenden Eisenverbindung zu befördern, ist es daher nöthig, dass die Laugen in den Klärbehältern längere Zeit verweilen, damit sich das Schwefeleisen absetzt. Zur Zersetzung des Ferrocyannatriums erhitzen Hurter und Carey die Laugen in einem Schlangenrohre auf 180°. Erhitzt man nämlich eine Lösung Natriumthiosulfat mit Ferrocyankalium im geschlossenen Rohr auf 180°, so findet eine eigenthümliche Zer-

setzung statt. Es scheidet sich ein grünlich grauer Niederschlag ab, welcher die Zusammensetzung $KFeCy_3$ hat. Der Rest, genau die Hälfte des Cyans, findet sich als Sulfocyankalium in Lösung. Die Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt: $K_4FeCy_6 + 3Na_2S_2O_3 = KFeCy_3 + 3KCyS + 3Na_2SO_3$. Enthält aber die Lösung kohlensaures Natron, so zersetzt sich das Ferrocyan vollständig, indem das Eisen als Oxydul sich ausscheidet, nach folgender Gleichung: $Na_4FeCy_6 + 6Na_2S_2O_3 + 2Na_2CO_3 + H_2O = 6NaCyS + 6Na_2SO_3 + 2NaHCO_3 + FeO$. Ferner spaltet sich ein Theil des Cyans in Ammoniak und Ameisensäure bezieh. ameisensaures Natrium, so dass die Gleichung, welche die in den Laugen vorgehende Reaction am genauesten darstellt, die folgende ist: $Na_4FeCy_6 + 5Na_2S_2O_3 + 2NaCO_3 + 3H_2O = 5NaCyS + 5Na_2SO_3 + NaCHO_2 + NH_3 + 2NaHCO_3 + FeO$ (J. 1880. 285).

Das Sulfid kann auch durch Oxydation beseitigt werden, wie es in England nach dem Verfahren von Gossage mit Hülfe der atmosphärischen Luft geschieht. Pauli beschleunigt die Oxydation der Schwefelverbindungen in den Rohsodalaugen durch Zusatz von wenig Manganoxyd, Parnell entschwefelt mit Zink bez. Zinkoxyd (J. 1880. 277).

Man dampft die Lauge bis zu einem gewissen Grade ein; aus der übersättigten und siedenden Flüssigkeit scheidet sich nun das kohlensaure Natron als krystallinisches Pulver (Sodasalz oder Sodamehl) und zwar als Salz mit 1 Molekül Wasser $Na_2CO_3 + H_2O$ aus. In dem Maasse, als die Ausscheidung erfolgt, zieht man es heraus (soggt es). Während des Verdampfens und Soggens fliessen immer neue Mengen Laugen aus den höher stehenden Pfannen zu, und dies so lange, Wochen oder Monate hindurch, als noch ein genügend reines Salz erhalten wird. Anfangs ist begreiflich in der Lauge die Menge des Carbonates sehr überwiegend über die Menge der anderen, oben genannten Bestandtheile der Lauge, aber mit der Zeit wird das Verhältniss immer ungünstiger. Dies hat zur Folge, dass das sich ausscheidende Carbonat im Laufe der Verdampfungsperiode immer weniger rein wird, indem sich gleichzeitig mit ihm immer mehr und mehr Kochsalz und Sulfat ausscheiden und die anhängende unreine Mutterlauge das Salz immer stärker verunreinigt. Die schliesslich bleibende Mutterlauge (Rothlauge) enthält vorzugsweise nur Aetznatron und Schwefelnatrium, weil deren reichliches Vorhandensein das Lösungsvermögen der Lauge für die Salze fast auf Null reducirt. Das ausgesoggte und durch Abtropfenlassen oder durch Schleudern von der Mutterlauge so viel als möglich befreite Sodasalz wird auf dem Herde eines mit Koksfeuerung versehenen Flammenofens unter Umrühren ausgetrocknet und calcinirt, um das Schwefelnatrium der anhängenden Mutterlauge zu oxydiren und ein völlig weisses Produkt zu erhalten. Das Produkt ist die calcinirte Soda. Die Qualität dieser Soda, der Gehalt an Carbonat, ist sehr verschieden, das heisst es kommen sehr verschiedene Sorten dieser Soda in den Handel. Sie entstehen dadurch, dass man das, während des Eindampfens der Lauge sich ausscheidende Salz, nach der Zeitdauer des Verdampfens in verschiedene Klassen theilt. Das zuerst erhaltene Salz (der erste Ausschlag) liefert die beste Sorte; beim weiteren Verdampfen wird das Salz, wie gesagt, immer weniger rein, und es liegt in der Hand des Sodafabrikanten, wie viele Sorten Soda er darstellen will. Meistens lassen die Fabrikanten den Gehalt von 5 zu 5 Proc. abnehmen und garantiren den Gehalt. Eine Soda, welche 90 Proc. alkalisches Natron enthält, heisst 90grädige Soda; eine Soda von 70 Proc. Gehalt an alkalischem Natron wird 70grädig genannt. Das Uebrige ist Sulfat und Kochsalz, neben einer kleinen Menge von Sulfit, das bei dem Calciniren entstanden ist.

Nach K. W. Jurisch (J. 1880. 278) sind in der Fabrik von J. Muspratt in Widnes eine Reihe von Rohsodaproben untersucht worden, und zwar aus dem Revolverofen im Juli 1874 (I), dem Handofen im November 1874 (II), einem Revolverofen im April 1876 (III) der eignen Fabrik und im Februar 1876 aus einem gleichen Ofen der Fabrik von Ch. Tennant in St. Rollox (IV):

	I	II	III	IV
Na_2CO_3	41,592	41,760	46,154	45,280
$NaCl$	1,205	1,386	0,673	1,740
Na_2SO_4	1,213	2,264	0,353	1,505
Na_2SO_3	0,145	0,534	—	—
$Na_2S_2O_3$	—	0,315	0,593	1,135
SiO_2	2,375	4,090	2,680	3,120
Al_2O_3	1,080	1,503	0,785	1,021
Fe_2O_3	0,877	1,107	1,015	0,724

	I	II	III	IV
$CaCO_3$	11,616	6,636	9,686	5,114
CaO	5,689	5,816	1,695	1,328
CaS	29,783	31,938	33,615	30,985
MgO	—	0,303	0,404	0,295
Kohle	4,425	3,260	3,500	7,370

Die angewendeten Mischungsverhältnisse waren folgende:

Sulfat	100	100	100	100
Kalkstein	106	109	78	73
Kohle mit 10 Proc. Asche	55	56	47,5	41
Mactear's Kalk (J. 1879. 310)	—	—	7,3	7

Während der Monate December 1879, Januar, Februar und März 1880 wurden von den täglichen Revolver-Rohsodalaugen Proben genommen und deren Mischung jede Woche analysirt. Dabei enthielt 1 Liter in Gramm:

	Mittel	Höchste vorgekommene Zahl	Niedrigste vorgekommene Zahl
Gesammt Na_2O	187,980	198,380	168,950
Na_2O als Na_2CO_3	147,930	161,180	131,750
Na_2O als NaOH	40,050	47,740	37,200
Na_2CO_3	252,910	275,560	225,250
NaHO	51,680	61,600	48,000
NaCl	10,682	15,503	6,274
Na_2SO_4	2,793	3,755	1,944
Na_2SO_3	0,291	0,543	0,150
$Na_2S_2O_3$	1,327	2,080	0,980
Na_2S	4,149	5,043	2,925
Na_4FeCy_6	0,768	1,050	0,510
SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3	4,656	5,630	3,850

Ausserdem wurden im Februar 1880 täglich Proben der rothen Lauge (II), der oxydirten rothen Lauge (III) und der kausticirten rothen Lauge (IV) genommen und am Ende des Monats analysirt. Im Vergleich mit dem Mittel aus den Februar-Analysen der Revolver-Rohsodalaugen (I) enthielt 1 Liter in Gramm:

	I	II	III	IV
Gesammt Na_2O	191,270	189,630	158,800	116,850
Na_2O als Na_2CO_3	149,270	106,300	81,430	14,440
Na_2O als NaOH	42,010	83,330	77,380	102,410
Na_2CO_3	255,200	181,790	139,220	24,690
NaOH	54,200	107,520	99,840	132,140
NaCl	9,719	26,413	19,481	12,650
Na_2SO_4	2,953	11,809	9,143	7,204
Na_2SO_3	0,306	5,603	1,126	2,396
$Na_2S_2O_3$	1,437	6,085	9,693	2,948
Na_2S	4,188	8,424	2,262	2,507
Na_4FeCy_6	0,710	2,280	1,500	0,280
SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3	5,118	6,700	4,610	0,960
Specifisches Gewicht	1,279	1,290	1,235	1,170

Die von den Revolversalzen abtropfende rothe Lauge (II) ist durch condensirten Dampf etwas verdünnt, mit welchem die Salze zur besseren Reinigung behandelt wurden. Die Oxydation der rothen Lauge geschah durch Einblasen von Luft mittels eines Körting'schen Gebläses unter Mitanwendung von Weldon-Schlamm, die Kausticirung nach Parnell (J. 1879. 324) bei 3 Atmosphären Druck. Die Analysen bestätigen, dass fast alle Verunreinigungen der Rohsodalauge in die rothe Lauge übergehen, dass beim Oxydiren derselben das Schwefelnatrium in dithionigsaures Natrium sich umwandelt und dass beim Kausticiren nach Parnell letzteres theilweise wieder Schwefelnatrium und schwefligsaures Natrium bildet. Hierbei schlägt der Kalk auch Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, anscheinend auch etwas Cyan, mit nieder.

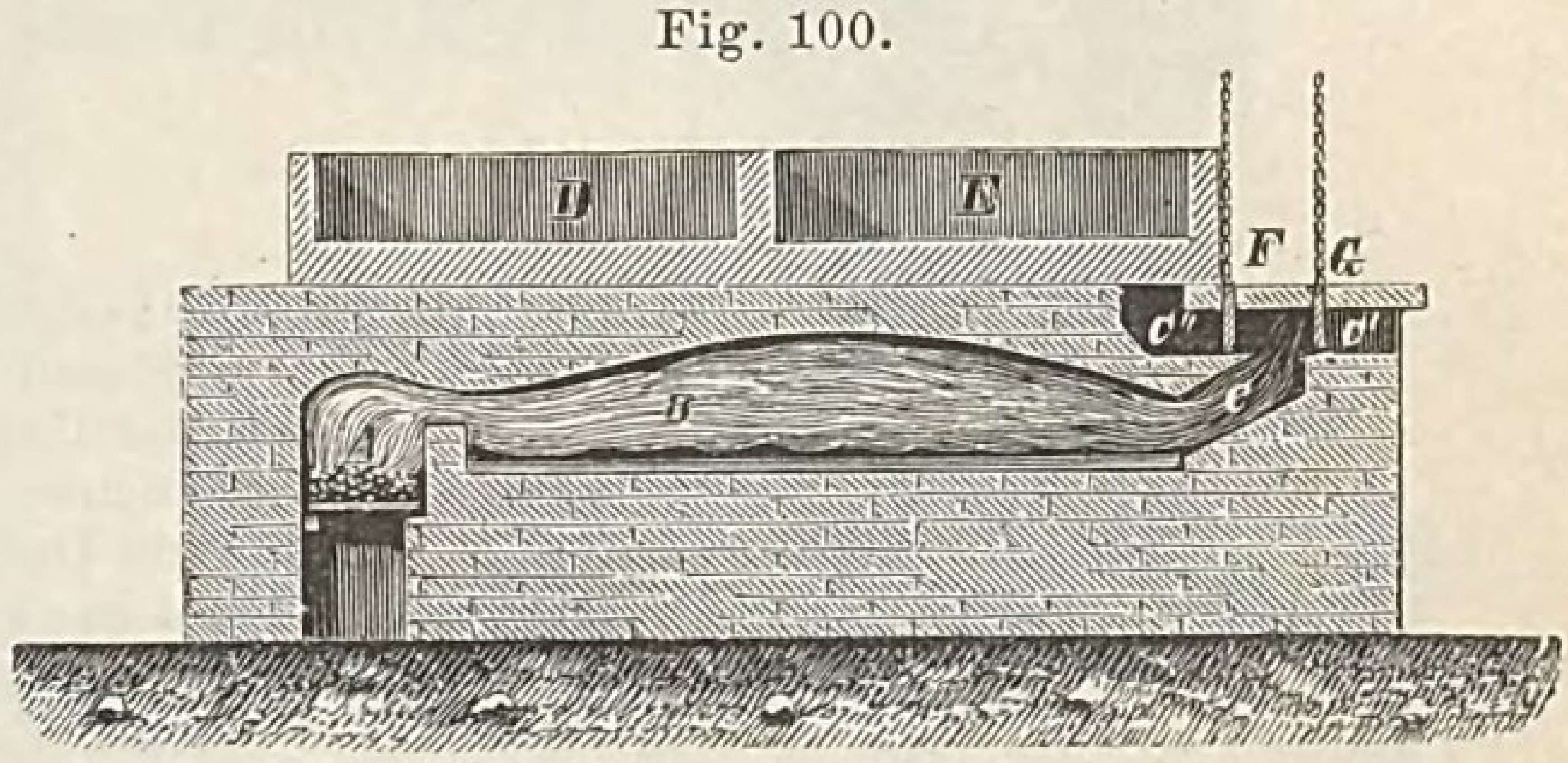
Es werden von Jurisch ferner mitgetheilt das Mittel (II), sowie die höchsten (III) und niedrigsten (IV) Werthe aus 20 täglichen Analysen, September 1879, von Revolversoda nach Pechiney (J. 1879. 309) der Runcorn Soap and Alkali Company in Runcorn, be-

zogen auf 100 Th. Gesammtnatron, welches als Na_2CO_3 und NaOH zugegen ist und zum Vergleich aus der Muspratt'schen Fabrik die Analyse eines 16 tägigen Durchschnittsmusters der Rohsodalaugen von Handöfen, März 1880 (V), sowie das Mittel der Januar-Analysen der Revolver-Rohsodalauge (I):

	I	II	III	IV	V
Na_2O als NaOH . . .	21,290	13,320	15,160	8,500	33,570
NaCl	5,930	—	—	—	7,279
Na_2SO_4	1,720	4,142	5,400	2,800	6,042
Na_2SO_3	0,164	—	—	—	0,383
$Na_2S_2O_3$	0,666	1,486	1,630	1,200	1,081
Na_2S	2,053	1,433	1,820	0,930	1,359
Na_4FeCy_6	0,358	0,216	0,348	0,174	0,150
SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 . .	2,373	—	—	—	2,730

Wird die Rohsodalauge ohne weiteres bis zur Trockne verdampft, so dass keine Mutterlauge bleibt, so bedient man sich eines Flammenofens (Fig. 100). Man stampft zuerst auf der Ofensohle eine dicke Lage Sodasalz fest, damit die einzudampfende Lauge nicht mit den Backsteinen in Berührung kommt. Sobald der Ofen durch das auf *A* brennende Koksfeuer dunkle Rothglühhitze angenommen, lässt man die bis auf 33° abgedampfte Lauge aus der Vorwärmpfanne *D* und *E* in den Ofen fliessen. Sobald die Lauge das heisse Sodasalz berührt, beginnt heftiges Sieden, die Masse steigt und fällt und lässt sich leicht zur Trockne bringen. Durch Umrühren mit eisernen Krücken erhält man das Salz pulverig. Sobald eine genügende Menge Salz erhalten worden ist, hemmt man das Nachfliessen der Lauge und zieht das trockne Salz aus dem Ofen. Durch die Klappen *F*, *G* und die Züge *C*, *C'* ist es möglich, die Verbrennungsgase entweder in den Schornstein oder unter die Laugenpfannen *D* und *E* zu leiten.

Fig. 100.



J. Brown erhielt bei der Analyse von Sodasalz, durch Eindampfen der Rohlauge erhalten:

	I.	II.
Natriumcarbonat	68,907	65,513
Natriumhydroxyd	14,433	16,072
Natriumsulfit	7,018	7,812
Natriumthiosulfat	2,231	2,134
Schwefelnatrium	1,314	1,542
Chlornatrium	3,972	3,862
Natriumaluminat	1,016	1,232
Natriumsilicat	1,030	0,800
Unlösliche Substanz . . .	0,814	0,974
	100,000	100,000

Beim Verwenden von oberschlägigem Feuer wird ein Theil der in den Rauchgasen enthaltenen Schwefligsäure von der Sodalauge aufgenommen, so dass die Soda minderwerthig wird. In der Fabrik Rhenania bei Aachen wird nun auf Vorschlag von Thelen das Abdampfen der Sodalaugen in einer halbrunden Pfanne von 1 Meter Radius und 7 Meter Länge ausgeführt. An der durch Schnecke *E* (Fig. 101 u. 102 S. 230) bewegten Welle *W* sind Stangen *F* befestigt, welche freihängende, schrägstehende Schaufeln *G* tragen. Dieselben berühren beim Durchgange durch die Lauge den Boden der Pfanne und bewirken ein Fortschieben des Salzes gegen das Ende hin, wo sie durch eine Schaufel nach Aussen geschoben werden, um in einem ähnlichen Trockenapparate getrocknet zu werden (J. 1878. 375; 1880. 293).

Behufs der Darstellung von krystallisirter Soda oder Sodakrystallen, $Na_2CO_3 + 10H_2O$ (mit 63 Proc. Wasser) löst man die calcinirte Soda im heissen Wasser bis zur Sätti-

Fig. 101.

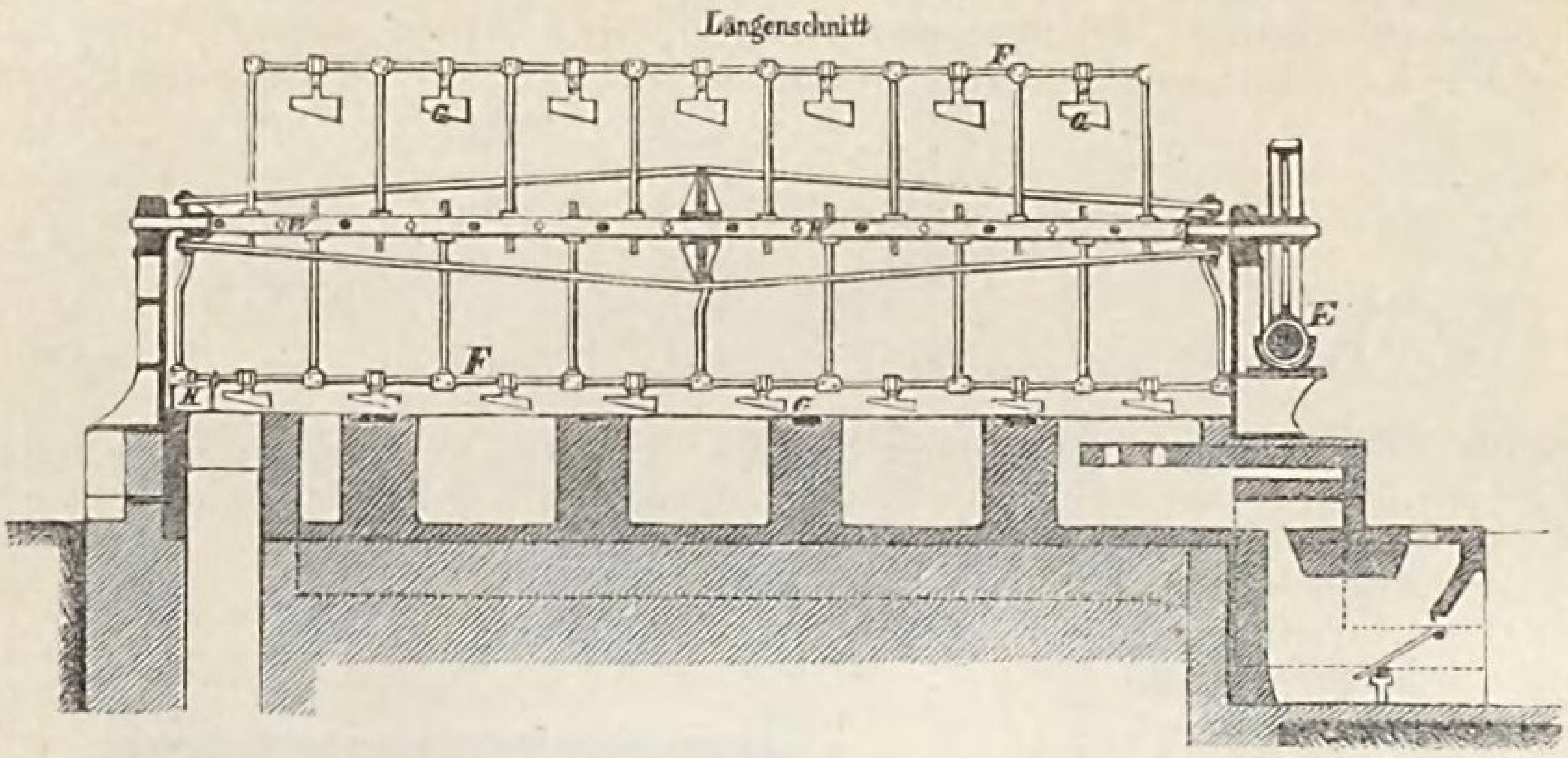
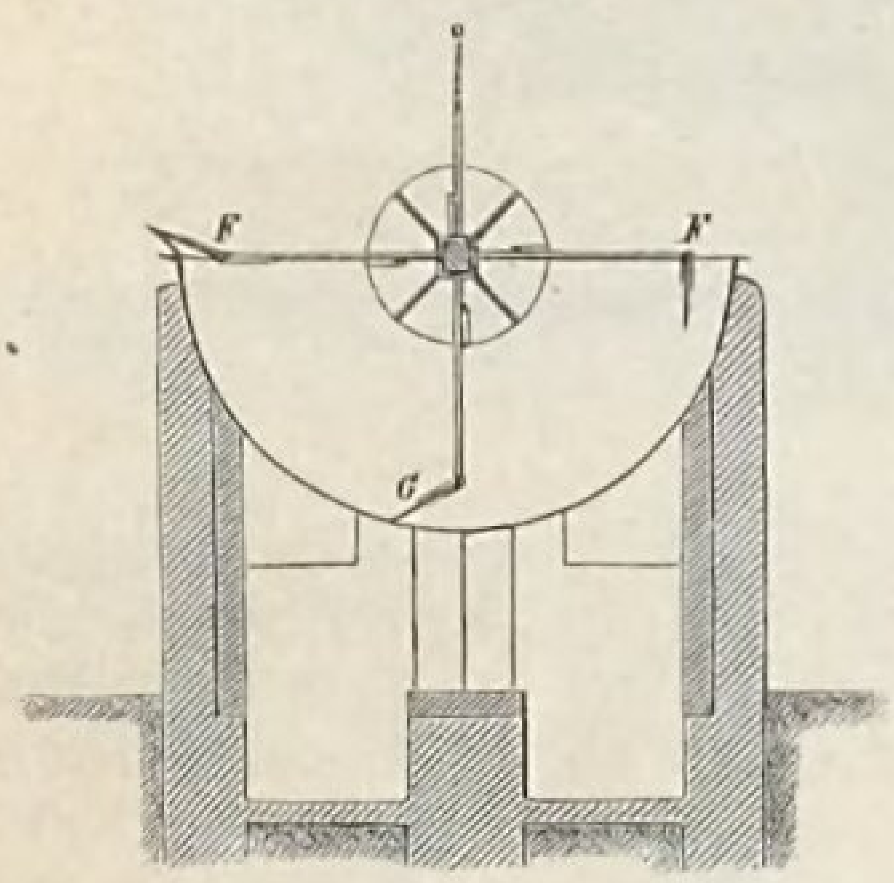


Fig. 102.



gung, klärt die Flüssigkeit durch Absetzenlassen und lässt sie in eisernen Gefässen bis zum Erkalten stehen, wo die Soda in grossen Krystallen sich absetzt. Man löst oft das Sodasalz in Kesseln aus Schwarzblech (Fig. 103 S. 231), in welche durch das Rohr *C* ein Dampfstrom geleitet wird. Die aufzulösende Soda kommt in den siebähnlich durchlöcherten Blechkasten *D*, welcher gehoben und gesenkt werden kann. Der Kessel wird durch das Rohr *B* zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt und dann der mit Soda beschickte Kasten in das Wasser getaucht, während durch *C* Dampf eingeleitet wird. Es findet schnelle Temperaturerhöhung statt, in deren Folge die Soda sich löst. Sobald die Lauge eine Dichte von 30 bis 32° B. zeigt, leitet man sie in die Krystallisirgefässe aus Schwarzblech, die 5 Meter lang, 2 Meter breit und 0,45 Meter tief sind und an einem luftigen Orte sich befinden. Bei mittlerer Temperatur ist nach Verlauf von 5 bis 6 Tagen die Krystallbildung beendigt. Nachdem die Mutterlauge durch eine am Boden der Krystallirgefässe befindliche Oeffnung abgelassen worden ist, die man dann auf eine geringgrädige Soda verarbeitet, löst man die Krystalle von den Wandungen und unterwirft sie einer nochmaligen Krystallisation. Zu dem Ende löst man die Sodakrystalle in einem kegelförmigen Blechkessel *A* (Fig. 104 S. 231), welcher direkt durch die Flamme der Feuerung *C* erhitzt wird. Mit Hülfe der Züge *D* kann die Flamme den Kessel überall umspielen. Der Kessel wird mit Krystallen gefüllt, durch das Rohr *B* etwas Wasser zugeleitet und dann erhitzt. Das Krystallwasser reicht hin, um alles Salz zum Schmelzen zu bringen. Nachdem dies erreicht, entfernt man das Feuer, deckt den Kessel mit einem Holzdeckel zu und lässt die Flüssigkeit sich absetzen. Ist die Klärung vor sich gegangen, so leitet man die Lauge mit Hülfe von Hebern in einen Behälter, gibt sie dann in viereckige Kasten von Gusseisen, die einen Durchmesser von 40 bis 50 Centim. haben. Hier beginnt die Krystallisation, welche nach 8 Tagen beendigt ist. Die Krystallbildung wird durch Einhängen 6 bis 9 Centim. breiter Eisenstäbe in die Flüssigkeit wesentlich befördert. Nachdem die Mutterlauge von den Krystallen entfernt, stellt man die Kasten kurze Zeit in einen Kessel mit siedendem Wasser, wodurch die Krystalle von den Wänden in Folge angehender Schmelzung sich ablösen, so dass durch blosses Umdrehen des Kastens die Krystallmasse in einem Stück herausfällt. Nach dem Abtropfenlassen zerschlägt man die Masse und lässt sie in einer bis auf 15 bis 18° erwärmten Trockenkammer trocknen, worauf man sie, um jeglicher Verwitterung vorzubeugen, sofort in Fässer packt.

Das Krystallisirtsein der Soda bietet stets Garantie für Reinheit (vorausgesetzt, dass die Krystalle nicht aus einer Lösung von Natriumcarbonat und Natriumsulfat erzeugt worden waren, in welchem Falle die Krystallsoda grosse Mengen von Sulfat — mitunter bis zu 50 Proc. — enthält). Der allgemeineren Anwendung der krystallisirten Soda steht ihr grosser Wassergehalt

entgegen, der die Fracht unnöthigerweise vertheuert. Der Verbrauch derselben ist trotzdem in England ein weit beträchtlicherer als in Frankreich und Deutschland.

Theorie des Leblanc'schen Sodabildungsprocesses.

Theorie der Sodabildung. Der chemische Process, durch welchen das Natriumcarbonat nach der Methode von Leblanc sich bildet, ist erst durch neuere Untersuchungen von Gossage und durch Scheurer-Kestner aufgehellt worden. Früher nahm man, nach der Erklärung von Dumas an, dass beim Calciniren eines Gemenges von Sulfat, Calciumcarbonat und Kohle, letztere unter Kohlenoxydgasbildung das Sulfat zu Schwefelnatrium reducire, welches dann durch das Calciumcarbonat unter Bildung

Fig. 103.

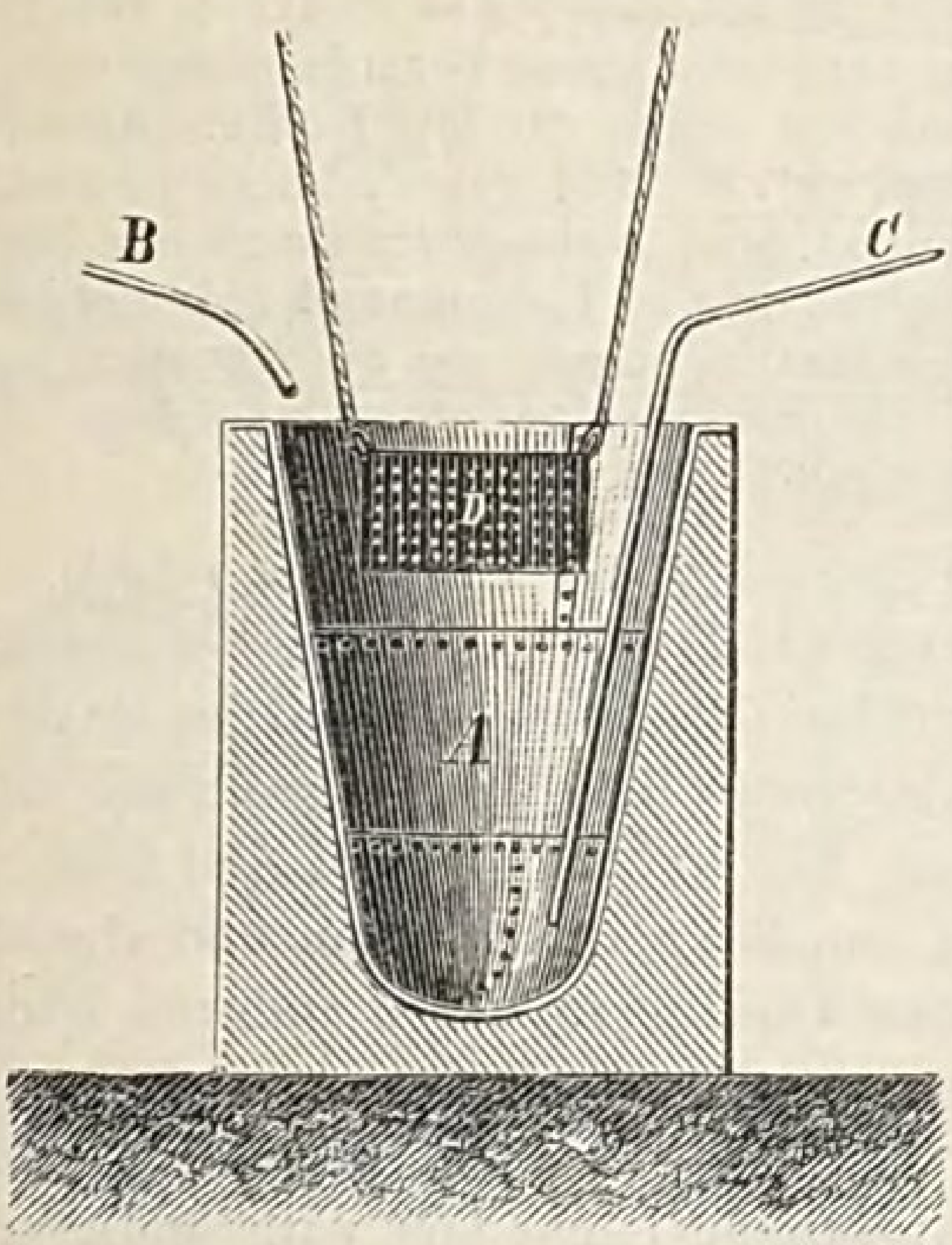
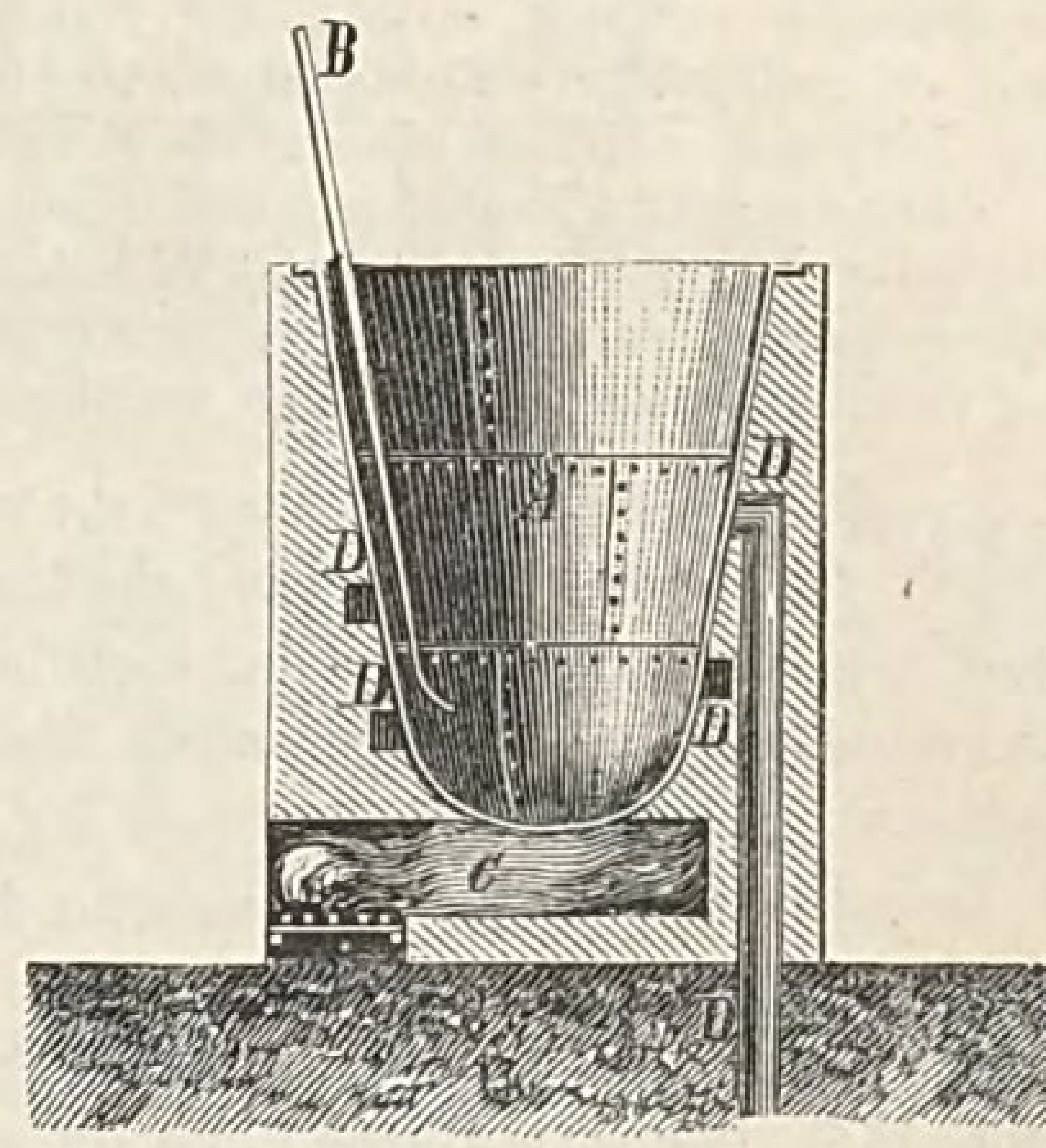


Fig. 104.



von Natriumcarbonat und Calciumoxysulfuret, und Entweichen eines Theiles der Kohlensäure zersetzt werde [(α) $Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 2CO_2$; (β) $2Na_2S + 3CaCO_3 = 2Na_2CO_3 + CaO, 2CaS + CO_2$]. Nach Unger's Ansicht, mit welcher im wesentlichen die von E. Kopp (1865) harmonirte, verliert, nachdem sich das Schwefelnatrium gebildet hat, das Calciumcarbonat die Kohlensäure und es bleibt ein Gemenge zurück von Aetzkalk, Schwefelnatrium und Kohle, welches sich zu Calciumoxysufuret und Aetznatron umsetzt, welches letztere durch Aufnahme von Kohlensäure in Folge des Verbrennens von Kohle in Natriumcarbonat übergeht. Letztere Ansicht ist wohl diejenige, die der Wahrheit am nächsten kommt, nur ist es nicht nöthig, die Existenz eines Calciumoxysulfuretes anzunehmen, um die Nichteinwirkung des Schwefelcalciums auf das Natriumcarbonat zu erklären, da Schwefelcalcium fast unlöslich in Wasser ist (12 500 Th. Wasser lösen bei 12,6° nur 1 Th. Schwefelcalcium). Der Ueberschuss an Kalk, den die Praxis anwendet und der zweifellos günstig ist für die Reinheit des Produktes, erklärt sich vollkommen genügend aus dem Umstande, dass der Kalk als fester unschmelzbarer Körper in der nur breiartig erweichten, keineswegs flüssigen Sodaschmelze nur unvollkommen zur Wirkung gelangt. Man hat daher (nach J. Kolb's eingehenden Versuchen) den Ueberschuss an Kalk nur als Ersatz für die nicht zur Wirkung kommenden gröberen Theile anzusehen. Während des Sodabildungsprocesses im Sodaofen geht der vorhandene Kohlenstoff nur in Kohlensäure über, nämlich:

$$5Na_2SO_4 + 10C = 5Na_2S + 10CO_2 \text{ und}$$
$$5Na_2S + 7CaCO_3 = 5Na_2CO_3 + 5CaS + 2CaO + 2CO_2.$$

Da sich jedoch während der Operation der Sodabildung und namentlich gegen das Ende derselben aus dem schmelzenden Gemenge Kohlenoxydgas entwickelt und mit blauer Flamme verbrennt, eine Gasentwicklung, welche selbst noch fortdauert, nachdem die Schmelze aus dem Ofen gezogen worden ist, so muss dieses Kohlenoxyd, obgleich es ein secundäres Produkt ist, mit in die Gleichung aufgenommen werden. Die Bildung des Kohlenoxydes ist gleichwohl von grosser Wichtigkeit, weil dessen Auftreten wahrnehmen lässt, wenn die Hitze hinlänglich hoch und die Hauptreaction beendigt ist. Durch die Untersuchungen Unger's ist es ausser allem Zweifel, dass bei der Reduction des Sulfates durch Kohle sich nur Kohlensäure und kein Kohlen-

oxydgas entwickelt. Das Kohlenoxyd bildet sich also nicht während der Reduction des Sulfates, sondern ist das Resultat der Einwirkung der Kohle auf die überschüssig angewendete Kreide oder den Kalkstein. Die Reduction des Calciumcarbonates durch Kohle findet erst bei weit höherer Temperatur statt als die Reduction des Sulfates; sie folgt auf die letztere, d. h. nach Beendigung der Hauptreduction. In diesem Stadium ist das Natriumcarbonat fertig gebildet (vgl. J. 1880. 276).

Man hat demnach drei Abschnitte in dem Sodabildungsprocesse zu unterscheiden: zuerst findet Reduction des Sulfates unter Entwickelung von Kohlensäure statt: $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$; hierauf geht die doppelte Zersetzung zwischen dem entstandenen Schwefelnatrium und dem Calciumcarbonat vor sich: $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$; dann findet theilweise (und durch das Erkalten der Masse aufgehaltene) Reduction des überschüssig angewendeten Calciumcarbonates durch die Kohle statt ($2CaCO_3 + 2C = 2CaO + 4CO$). Beim Auslaugen gibt der entstandene Aetzkalk zur Bildung von Aetznatron Veranlassung.

Die Theorie verlangt mithin auf 100 Th. Sulfat nur gegen 20 Th. Kohle. Der übliche Zusatz von überschüssigem Kohlenstoff (40 bis 75 Proc. vgl. S. 216) gewährt aber in zweifacher Beziehung Vortheil, nämlich einmal als Ersatz für denjenigen, welcher im Laufe der Operation in Folge vollkommener Mischung einen Theil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt hat; das andere Mal erlaubt der Zusatz genau den Zeitpunkt wahrzunehmen, wo die Reaction beendigt ist, da die Schmelze der Einwirkung der Ofenhitze entzogen werden muss, nachdem die Entwickelung von Kohlenoxyd begonnen und bevor sie aufgehört hat.

Verwerthung der Sodarückstände.

Verwerthung der Leblanc-Sodarückstände[1]. Wie früher bereits hervorgehoben, lieferte das Leblanc'sche Sodaverfahren, wenn man von der Ammoniaksoda, von der Kryolithsoda und von der bei der Darstellung des Conversionssalpeters auftretenden Soda absah, trotz unzähligen Versuchen, dasselbe durch andere Methoden und Processe zu ersetzen, bis auf die neueste Zeit noch immer beinahe ausschliesslich die ungeheuren Mengen von Soda, Aetznatron und Bicarbonat, welche gegenwärtig verbraucht werden. Diesen Vorzug vor allen anderen Processen verdankt Leblanc's Methode unzweifelhaft grossentheils der Erzeugung der Sodarückstände, insofern diese eben die werthvolle Eigenschaft besitzen, sich von dem in der Rohsoda enthaltenen Alkali durch das Auslaugen leicht und vollständig trennen zu lassen. Gleichwohl sind diese Rückstände stets als die grösste Schattenseite dieses so wichtigen Zweiges der chemischen Industrie betrachtet worden. Die grosse Menge von Schwefel, welche in die Fabrikation eingetreten, ist in diesen Rückständen untergegangen und zwar der Art, dass der in der Sodafabrik von Dieuze (in Deutsch-Lothringen) bis zum Jahre 1869 in den festen Rückständen aufgespeicherte Schwefel auf 43 Millionen Mark geschätzt wurde. Jede Tonne Alkali gibt nicht weniger als $1^1/_2$ Tonnen trockenen Rückstand und die auf diese Weise erzeugten gewaltigen Massen werden gewöhnlich in der Nähe der Fabriken aufgehäuft, wo sie oft ganze Berge von beträchtlicher Höhe bilden. Diese Rückstände entwickeln, zumal bei heissem Wetter, bedeutende Mengen von Schwefelwasserstoffgas, welches die Bewohner der Nachbarschaft in der nachtheiligsten Weise belästigt; überdies werden aus ihnen durch den Regen und durch die mit den Halden in Berührung kommenden Tagewässer grosse Mengen einer mehr oder weniger intensiv gelb gefärbten, Calciumsulfuret und Calciumpolysulfuret enthaltenden Flüssigkeit ausgelaugt, welche das Wasser der Brunnen und Wasserläufe, zu denen sie Zutritt hat, vergiftet. Alle Versuche und Anstrengungen, diesen Schwefel auf einfache und billige Weise wieder zu gewinnen und damit die Schädlichkeit, ja Gefährlichkeit dieser Rückstände für das Allgemeinwohl zu beseitigen, sind bis vor Kurzem gescheitert, obgleich viele Chemiker und Techniker diesem Gegenstande seit 30 bis 40 Jahren viel Zeit und Geld geopfert haben.

Die Sodarückstände (aus der Silesia bei Saarau) haben im getrockneten Zustande (nach E. Richters, 1869) folgende Zusammensetzung:

1) J. 1880. 295; 1882. 348; 1883. 258 u. 326; 1884. 266, 307 u. 1218.

Schwefelcalcium (CaS)	37,62	38,04	39,10	(entsprechend 16 bis 18 Proc. Schwefel)
Schwefeleisen (FeS)	1,88	1,75	2,01	
Calciumthiosulfat	2,69	3,02	2,35	
Calciumcarbonat	23,18	22,24	24,02	
Calciumsulfat	1,68	1,01	1,38	
Kalk (CaO)	6,49	7,00	7,25	
Thonerde	2,11	2,02	2,00	
Natron	2,52	2,10	1,86	
Kieselsäure, gebunden	4,24	4,03	4,62	
Wasser	2,32	3,29	1,51	
Sand	7,74	6,82	7,21	
Kohle	5,41	6,00	6,39	
Magnesia	0,64	0,51	0,70	
Calciumsulfit	0,74	0,31	0,63	
	99,26	98,17	101,06	

Chance gibt folgende im Juni 1882 ausgeführte Analysen von Sodarückständen:

Fabriken	Gaskell, Deacon and Co., Widnes	British Alkali Co., Widnes	Netham Chemical Co., Bristol	Radcliffe Chemical Co., Manchester	Jas. Muspratt and Sons, Widnes	Jarrow Chemical Co., South Shields	C. Tennant and Co., St. Rollox Glasgow	J. C. Gamble and Sons, St. Helens	Chance Brothers, Oldbury bei Birmingham	
	Revolver	Revolver	Revolver	Revolver	Hand	Revolver	Revolver	Hand	Hand	
Soda-Mischung:										
Sulfat	100,0	100,0	100,0	100,0	—	100,0	—	100,0	100,0	100,0
Kalkstein	86,0	86,0	95,5	105,0	—	100,0	—	105,0	105,0	105,0
Kohle	40 bis 42	40,0	53,4	33,33	—	57,0	—	57,5	65,0	65,0
Schwefel:										
Gesammt im Rückst.	26,33	24,29	23,52	22,66	20,73	17,94	18,84	19,47	17,22	18,04
„ gewinnbar	25,28	23,87	23,10	21,30	19,87	17,83	17.59	17,17	15,59	16,83
„ „ Proc.	96,02	98,27	98,21	94,00	95,85	99,39	93,36	88,19	90,53	93,29
Sodarückstand										
Natriumcarbonat	3,16	2,57	—	0,45	—	—	—	3,69	1,63	1,97
„ oxyd	—	—	1,47	—	—	—	1.17	—	—	—
„ hydrat	—	—	—	—	—	1,88	—	—	—	—
Calciumcarbonat	21.19	28,10	20,07	38,14	35,26	27,92	28,41	23,64	38,81	36,92
„ hydrat	Spur	—	5,92	7,62	—	8,60	4,90	8,89	9,53	8,85
„ sulfid	56,89	53,77	52,03	47,97	44,75	40,16	39,62	38,67	35,12	37,90
„ thiosulfat	1,07	—	—	—	—	—	1,19	2,85	1,49	0,68
„ sulfit	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ sulfat	Spur	—	Spur	—	3,76	—	2,13	0,91	—	0,20
„ silicat	3,53	1,47	—	—	—	2,96	—	4,19	—	—
Kohlenstoff	7,20	9,62	13,69	0,30	5,72	12.33	8,03	5,86	6,27	7,04
Magnesiumcarbonat	—	—	—	—	—	—	1,35	0,98	—	—
„ oxyd	—	—	0,60	—	0,42	2,13	—	—	—	Spur
Thonerde	1,02	0,74	1,98	—	2,45	2.13	8,62	1,01	0,13	0,34
Eisensulfid	1,65	1,16	1,16	3,74	—	0,29	0,70	2,16	2,76	2,44
„ sesquioxyd	—	—	—	—	1,64	—	—	—	—	—
Kieselsäure	—	—	1,50	—	—	—	—	—	1,21	1,34
Sand	2,82	0,89	2,09	2,51	6,00	0,66	3,98	7,41	2,61	1,79
Gesammt	98,53	98,32	100,51	100,73	100,00	99,06	100,10	100,56	99,56	99,47
Wassergehalt des frischen Rückst.	29,20	29,41	27,50	—	—	—	—	—	30,40	29,96

Erst seit 1863 etwa wird Schwefel aus Sodarückständen in regelmässigem Betriebe gewonnen, namentlich nach dem Verfahren von Guckelberger (durch L. Mond in verbesserter Form in die Praxis eingeführt), von Schaffner (in Aussig), von P. W. Hofmann (in Dieuze) und von M. Schaffner und W. Helbig (1878). Die ersten Methoden beruhen auf der Umwandlung der in den Rückständen enthaltenen unlöslichen Calciumsulfurete in lösliche Verbindungen vermittels einer Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff, Auslaugen der oxydirten Masse und Fällung des in den Laugen (in Form von Polysulfuret und Thiosulfat übergegangenen) Schwefels durch eine starke Säure, wozu in der Praxis selbstverständlich Salzsäure verwendet wird.

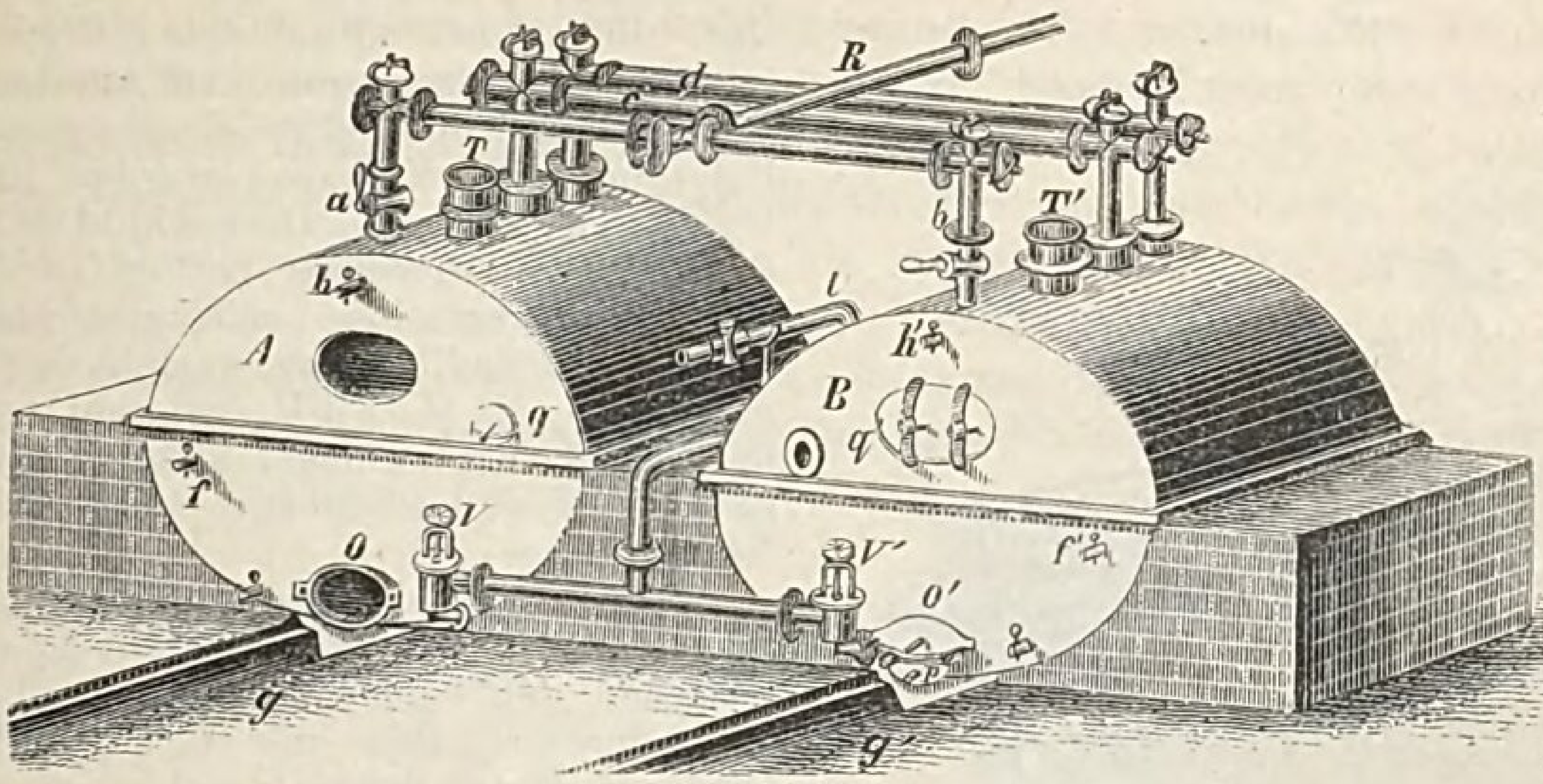
M. Schaffner's Schwefelregeneration. Das ältere Schwefelregenerationsverfahren von M. Schaffner zerfällt in folgende Arbeiten: die Darstellung der schwefelhaltigen Lauge, die Zersetzung der erhaltenen Lauge und die Darstellung des Schwefels.

Behufs der Darstellung der schwefelhaltigen Lauge werden die Sodarückstände einem Oxydationsprocesse an der Luft unterworfen, indem man dieselben in grosse Haufen aufstürzt. Der Haufen erwärmt sich nach einiger Zeit und es beginnt die Bildung von Polysulfureten und bei weiterer Oxydation die Bildung von thioschwefelsauren Salzen. Die Praxis lehrt sehr bald durch Beurtheilung der Farbe, wie lange man den Haufen liegen lassen muss. Nach einigen Wochen hat nämlich der Haufen im Innern eine gelbgrüne Farbe und er ist zum Auslaugen reif. Er wird aufgehackt, die grösseren Stücke zerschlagen, bleibt noch etwa 24 Stunden an der Luft liegen, wo dann die gewünschte Oxydation vollständig wird. Das Auslaugen geschieht mit kaltem Wasser wie beim Auslaugen der rohen Soda, so dass man es am Schlusse nur mit concentrirten Laugen zu thun hat. Nach diesem Auslaugeprocess werden die Sodarückstände noch einmal oxydirt, indem man sie in 1 Meter tiefe und ebenso breite Gruben bringt, die neben den Auslaugekasten liegen. Diese Oxydation in Gruben, wobei die durch den Zersetzungsprocess frei werdende Wärme mehr zusammengehalten wird, als in freien Haufen, geht rascher vor sich als die erste Oxydation. Durch den früheren Auslaugeprocess ist die Masse nun poröser als bei der ersten Oxydation und somit hat auch die Luft mehr Zutritt und es bilden sich darum neben Polysulfureten auch mehr thioschwefelsaure Salze. Statt nach dem ersten Auslaugen die Sodarückstände aus dem Auslaugegefäss zur zweiten Oxydation in eine Grube zu bringen, kann man sie auch im Auslaugegefäss liegen lassen und die zweite Oxydation dadurch künstlich beschleunigen, dass man mit einem Ventilator die Gase aus einem Kamin, in welches Feuerungsanlagen einmünden, unter den doppelten Boden des Auslaugegefässes führt. Man erspart hierdurch an Arbeitslöhnen, indem das einmalige Aus- und Einfahren aus den Auslaugebehältern in die Gräben umgangen wird. Zugleich ist diese Art der Oxydation eine sehr energische, indem in 8 bis 10 Stunden der Process vollendet und die Masse abermals zum Auslaugen reif ist. Je nach Beschaffenheit der Sodarückstände kann man diese Oxydation 3 bis 14 Mal wiederholen. Die Rauchgase, welche im Wesentlichen aus Wasserdampf, überschüssiger warmer Luft und Kohlensäure bestehen, wirken auf das Schwefelcalcium in der Art zersetzend ein, dass Polysulfuret und thioschwefelsaures Salz entsteht. Die Gase dürfen jedoch nicht zu warm zur Anwendung gelangen. Die Laugen von der ersten Oxydation bestehen hauptsächlich aus Polysulfuret neben thioschwefelsauren Salzen; bei den Laugen von der zweiten Oxydation ist das thioschwefelsaure Salz vorherrschend und die Laugen der dritten Oxydation enthalten noch mehr thioschwefelsaures Salz. Sämmtliche Laugen vereinigen sich in einem gemeinsamen Behälter. Das Produkt dieser Behandlung ist also eine Lauge von einem bestimmten Gehalt an Polysulfureten des Calciums neben einem gewissen Gehalt an thioschwefelsauren Salzen.

Die Zersetzung der Lauge mit Salzsäure geschieht in geschlossenen Apparaten aus Gusseisen oder Stein. Die Zersetzung beruht darauf, dass thioschwefelsaures Calcium durch Salzsäure Schwefligsäure entwickelt unter Ausscheidung von Schwefel ($CaS_2O_3 + 2HCl$ gibt $CaCl_2 + SO_2 + S + H_2O$). Ferner, dass Schwefligsäure das Polysulfuret unter Ausscheidung von Schwefel in thioschwefelsaures Calcium verwandelt ($2CaS_x + 3SO_2 = 2CaS_2O_3 + S_x$). Durch Titrirung wird die Schwefellauge auf ihren Gehalt an Polysulfuret und thioschwefelsaures Salz geprüft und darnach der Sodarückstand schwächer oder stärker oxydirt. Fig. 105 zeigt den Ausfällapparat von Gusseisen, wie er in den meisten Fabriken eingeführt ist. *A* und *B* enthalten die zur Zersetzung bestimmte Lauge. Durch einen im Rohr *l* befindlichen Gummischlauch wird die Lauge bald durch *q* in das Gefäss *A* geleitet, bald durch *q'* in das Gefäss *B*. Thonröhren *T* dienen zum Eingiessen der Salzsäure. Die Röhren c und *d* correspondiren ebenfalls mit dem Gasapparat, c sitzt auf dem Deckel von *A*, während sein langer Schenkel in die Flüssigkeit von *B* einmündet, bei *d* ist dies der umgekehrte Fall, der kurze Schenkel sitzt auf dem Deckel von *B*, während sein langer Schenkel in die Flüssigkeit von *A* eintaucht. Der Hahn *a* wird geschlossen, wenn die Gase durch *c* in die Flüssigkeit von *B* treten sollen, Hahn *b* wird geschlossen und *a*

geöffnet, wenn die Gase durch *d* in die Flüssigkeit von *A* treten sollen. Durch das Rohr *R* entweicht das etwa überschüssige Gas. Nach erfolgter Zersetzung mit Salzsäure lässt man durch das Ventil *V* oder *V'* Dampf einströmen, um die letzte von der Flüssigkeit absorbirte Schwefligsäure überzutreiben. Ist der Process beendigt, so fliesst der Schwefel mit der Chlorcalciumlauge durch die Oeffnung *O* aus. Zuerst öffnet man den Holzstöpsel *p* und lässt den grössern Theil der Chlorcalciumlauge abfliessen. Um zu erfahren, ob alle Schwefligsäure übergetrieben ist, öffnet

Fig. 105.



man den Hahn *h* und überzeugt sich durch den Geruch, ob noch Schwefligsäure entweicht. Die Hähne *f* sind vorhanden, um sich von der gehörigen Füllung des Apparates mit Lauge und von dem Gang der Zersetzung überzeugen zu können. Der so erhaltene Schwefel ist feinkörnig, enthält etwas Gyps, hauptsächlich, aber nicht allein vom Schwefelsäuregehalt der Salzsäure herrührend, er fliesst sammt der Chlorcalciumlauge in eine Rinne *g* und von hier in einen Behälter mit doppeltem Boden; die Lauge fliesst hier ab und der Schwefel bleibt zurück, er wird mit Wasser abgewaschen und gelangt dann zum Schmelz- oder Reinigungsprocess.

Der Schwefel von dem Ausfällapparat wird mit so viel Wasser in einen gusseisernen geschlossenen Kessel gebracht, dass die Masse eine breiartige Beschaffenheit hat; man lässt sodann Dampf einströmen, welcher einen Ueberdruck von $1^3/_4$ Atmosphären hat, und rührt dabei um. Es schmilzt auf diese Weise der Schwefel unter Wasser, die an dem Schwefel haftende Chlorcalciumlauge wird vom Wasser aufgenommen und der Gyps ist als feines Krystallpulver im Wasser suspendirt. Der unter Wasser geschmolzene Schwefel sammelt sich im tiefsten Theil des Kessels an und kann nun abgelassen und in die gewünschten Formen gegossen werden. Ist aller Schwefel abgeflossen, so fliesst sodann das gypshaltige Wasser ab, da Schwefel und Wasser sich scharf nach dem spec. Gewicht scheiden. Gleichzeitig mit dem Schwefel gibt man eine kleine Menge Kalkmilch in den Schmelzkessel, um etwa noch vorhandene freie Säure unschädlich zu machen. Aus dem überschüssigen Kalk bildet sich beim Schmelzen Schwefelcalcium und wenn der zum Schmelzen gelangende Schwefel arsenhaltig ist, so löst sich das Schwefelarsen im Schwefelcalcium auf und somit wird das Schwefelarsen in das über dem geschmolzenen Schwefel stehende Wasser geführt. Beim Schmelzen unter Wasser hat man daher nicht nöthig, den gefällten Schwefel sorgfältig auszuwaschen und zu trocknen, die Destillation wird erspart und durch denselben Process wird der Schwefel vom Arsen befreit. Endlich hat die Art des Schmelzens unter Dampfdruck auch noch den Vortheil, dass der Schwefel nur so weit erhitzt wird, dass er sich gerade im dünnflüssigsten Zustande befindet und nicht überhitzt werden kann, was beim nachherigen Giessen in Formen sehr erwünscht ist.

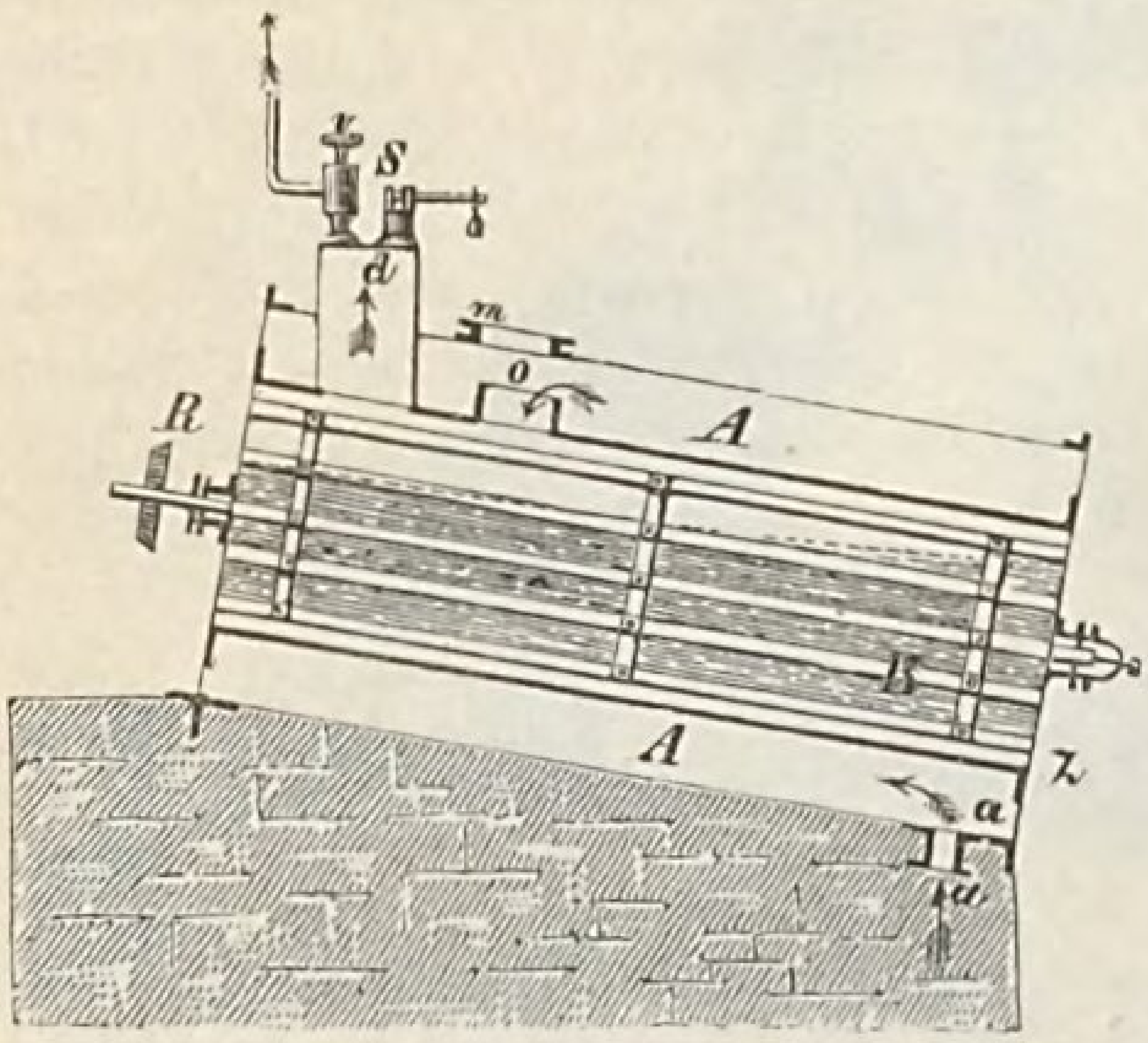
Um den Schmelzkessel zu versinnlichen, wie derselbe in der Praxis ausgeführt ist, mag beistehende Skizze (Fig. 106. S 236) dienen. Ein gusseiserner Cylinder *B* liegt in einem schmiedeeisernen Cylinder *A*, die Stirnseiten sind mit einander verschraubt. Der Apparat liegt nach einer Seite geneigt, damit sich der geschmolzene Schwefel am tiefsten Theil ansammeln kann. In den innern Cylinder *B* kommt der Schwefel mit dem nöthigen Wasser und es befindet sich in diesem Cylinder eine Welle mit Armen, welche mittels des Zahnrades *R* bewegt wird. Bei *m* wird der Schwefel eingebracht. Der Dampf strömt aus einem besonderen Dampfkessel bei *a* in den schmiedeeisernen Cylinder ein, umgibt also den gusseisernen Cylinder *B*, strömt bei *o* in den innern Cylinder und nach beendigter Schmelzung lässt man den Dampf durch den mit Sicherheitsventil *S* versehenen Dom *d* und das Ventil *v* entweichen. Der geschmolzene Schwefel wird durch

eine besondere Ablassvorrichtung bei z abgelassen. Auf diese Weise gewinnt man etwa 50 bis 60 Proc. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels in Form von chemisch reinem Schwefel. Auf 1 Th. Schwefel werden 2 bis 2,5 Th. Salzsäure gebraucht.

Mond's Regenerationsverfahren.

Mond's Regenerationsverfahren. Guckelberger schlug den durch das bekannte Verfahren von Losh gegebenen Weg ein und bemerkte alsbald, dass durch Oxydation und Auslaugung der Sodarückstände Lösungen erhalten wurden, welche nicht nur Thiosulfate, sondern auch Polysulfide in grosser Menge enthielten, und welche mit Säuren einen reichlichen Niederschlag von Schwefel gaben. Wie Schaffner, so fand auch Guckelberger, dass die einmal ausgelaugten Rückstände bei wiederholter Oxydation und Auslaugung neue zum Fällen von Schwefel geeignete Laugen lieferten. Die Versuche wurden im Auftrage Guckelberger's in Ringenkuhl von L. Mond ausgeführt. Dieselben hatten in Bezug auf Schwefelregeneration noch keine praktisch genügend vortheilhaft verwerthbare Gestalt angenommen, als Mond Ringenkuhl verliess. Indem L. Mond nunmehr anfing, die Versuche selbständig weiterzuführen, kam er zu folgendem Verfahren:

Fig. 106.



Die Sodarückstände bleiben in den Auslaugekästen, deren Zahl verdreifacht wird. Der zwischen den beiden Böden befindliche Raum steht durch ein Rohr mit einem Gebläse in Verbindung, dessen Arbeit durch ein in dem Rohre befindliches Register regulirt werden kann. Sobald die letzte Sodalauge abgezogen worden ist, bläst man Luft ein. Die Rückstände erhitzen sich bei der so beschleunigten Oxydation bedeutend (bis auf 94°), sie entwickeln Wasserdämpfe, und an der Oberfläche derselben erscheinen weisse glänzende Flecken. An der Menge der entwickelten Wasserdämpfe, der Anzahl der Flecken und der Temperatur der Rückstände erkennt man, wenn der erforderliche Oxydationsgrad eingetreten ist. Die Rückstände werden dann mit Wasser zugedeckt und einer methodischen Auslaugung unterworfen. Die bei den verschiedenen Auslaugungen gewonnenen Flüssigkeiten werden gesammelt und dann in den Schwefelfällapparat übergeführt. Das Ausfällen des Schwefels geschieht mittels Salzsäure in einem hölzernen, mit Deckel verschlossenen Gefässe, in welchem sich eine Rührvorrichtung befindet, und welches mit einem Abzugsrohr für entwickelte Gase, sowie mit einem Rohre zum Einlassen von Wasserdampf versehen ist. Man lässt abwechselnd Salzsäure und Schwefellauge eintreten. Die Zersetzung erfolgt ohne jede Entwicklung von Schwefelwasserstoff oder von Schwefligsäure, wenn man hierbei bestimmte durch die Praxis in jedem einzelnen Falle zu bestimmende Verhältnisse festhält. Nach Mond wäre dies der Fall, wenn die Aequivalente der in der Schwefellauge befindlichen Thiosulfate auf der einen sich zu denen der Polysulfide auf der andern Seite wie 1 : 2 verhalten; er setzt dabei voraus, dass die Zersetzung dieser Verbindungen durch Salzsäure fast ausschliesslich nach der folgenden Gleichung erfolge:

$$CaS_2O_3 + 2CaSx + 6HCl = 3CaCl_2 + 3H_2O + xS.$$

Die Temperatur der Flüssigkeit in dem Schwefelfällapparat soll nicht unter 40° sinken und nicht über 60° steigen; im ersten Falle setzt sich der gefällte Schwefel nur schwierig vollständig ab, im zweiten werden grössere Mengen von Gyps gebildet, welche sich dem Schwefel beimischen. Die zersetzten, neutral gewordenen Laugen werden in Klärbehälter abgezogen. Der auf dem Boden desselben sich ansammelnde Schwefel wurde früher nach dem Auswaschen getrocknet, und direkt geschmolzen [1]).

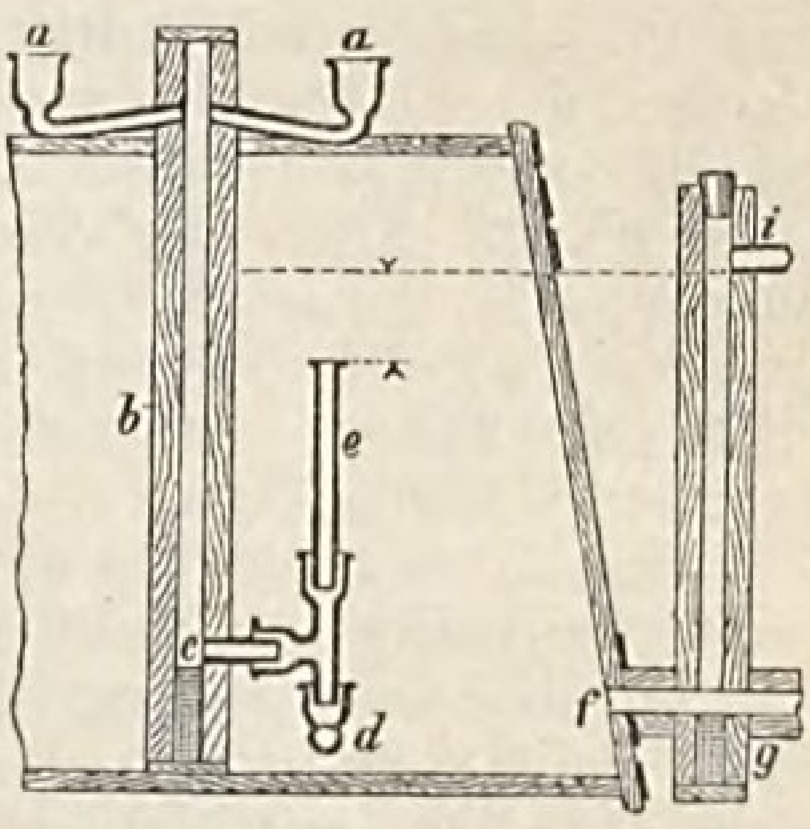
Schäppi gibt hierfür folgende Betriebsregeln: Je länger man Lauge und oxydirten Rückstand in Berührung lässt, um so mehr Sulfid löst sich, um so stärker kann man oxydiren, ohne bei derselben Stärke der Lauge diese überblasen zu erhalten. Man thut am besten, wenn man so stark oxydirt wie möglich, so lang wie möglich auslaugt (2 bis 3 Stunden ohne Schaden für die weitere Arbeitsfähigkeit des Rückstandes) und dabei die Lauge so hält, dass sie eben ein weniges überblasen ist; denn je schwächer

1) Das Regenerationsverfahren von J. Mactear (J. 1877. 299; 1878. 293) ist nichts weiter als eine Abart v. L. Mond's Mothode.

die Lauge, um so reicher an Sulfiden ist sie, je stärker, um so reicher an Hyposulfit; je mehr man also oxydirt, um so schwächer muss man die Lösung halten. Schäppi arbeitet gewöhnlich mit einer Lösung von 16° Tw. (heiss). Als er anfing, mit einer Lösung von 12° Tw. (heiss) zu arbeiten, konnte er nahezu mit der doppelten Luftmenge oxydiren, ohne eine überblasene Lauge zu erhalten, womit ein ganz beträchtlich besseres Ausbringen des Schwefels verbunden war. Mit heissem Wasser löst man nicht nur in kurzer Zeit weit mehr Sulfide auf, sondern, was wichtiger ist, man kühlt den Rückstand nicht ab. Dass man damit viel gewinnt, folgt daraus, dass der Rückstand nach Abfliessen der Lauge sofort wieder gut oxydirt, während man unter gewöhnlichen Umständen 4 bis 6 Stunden braucht, bis derselbe zu energischer Oxydation wieder heiss genug geworden ist. Zersetzt man im Grossen so, dass Lauge und Säure sich unter Luftabschluss mischen müssen, bevor sie in den Zersetzer eintreten, so gewinnt man zweierlei: Man hat nur unbedeutenden Verlust an Schwefelwasserstoff durch schlechte Zersetzung und es lässt sich weit leichter mit dem Zersetzer arbeiten, da ein solcher von weit geringerem Inhalt genügt. Nur eine Vorsicht ist dabei zu gebrauchen, die Lauge muss mit Abgangdampf auf 80 bis 90° gehalten werden, da sich sonst der Schwefel in nicht leicht filtrirbarer Form bildet.

Aus dem Zersetzer fliesst die Lösung durch Rohr *f* (Fig. 107) auf die Filter und zwar bei *g* direkt, bei *i* durch Ueberlauf. Im Inneren des Zersetzers ist ein durchbohrter Balken *b* seitlich aufgestellt und steht durch die Oeffnung *c* mit der aufsteigenden Thonröhre *e* in Verbindung. Durch die beiden gebogenen Thonröhren *a* fliessen Lauge und Säure unter hydraulischem Verschluss zusammen, mischen sich auf dem Wege nach *e* und werden in die obere Schicht des Zersetzers entleert, um nach vollständiger Durcharbeitung mit dem mechanischen Rührwerk unten im Zersetzer auf die Filter abzufliessen. Die rechtwinklig gebogene Thonröhre *d* mündet durch die Wand des Zersetzers in eine Rinne. Gewöhnlich ist sie mit einem Stopfen oder mit Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen und wird nur beim Einstellen des Zersetzers benutzt. Man lässt den halben Inhalt desselben ausfliessen, öffnet dann *d*, um die Röhren *b* und *c* zu entleeren, damit sie sich nicht durch Absetzen von Schwefel verstopfen können.

Fig. 107.



Es existirt für jeden Rückstand ein bestimmtes specifisches Gewicht, bis zu welchem die Schwefellaugen gebracht werden müssen und das von der Zeit der Oxydation, der Zeit des Auslaugens und der Menge Luft, welche zur Oxydation benutzt wird, abhängt. Je länger man oxydirt, je mehr Luft man dabei braucht, um so schwächer, je länger und heisser man auslaugt, um so stärker muss man die Lauge halten, um möglichst günstige Zusammensetzung derselben zu erzielen. In engem Zusammenhange damit steht das Ausbringen, weshalb man suchen muss, bei sehr starker Oxydation das specifische Gewicht der Lauge so niedrig zu halten, dass sie eben ein wenig überblasen ist (J. 1882. 354).

Zu Salindres bläst man in die gelben Laugen von Sodarückstand mittels eines Körting'schen Gebläses Luft bis zu dem Punkte ein, wo bei Behandlung mit Säure weder H_2S, noch SO_2 abgegeben wird und lässt dann eben die Zersetzung mit Salzsäure folgen. An dieser wird aber stets sehr viel erspart, weil während der Oxydationsoperation ungefähr $^1/_4$ des Kalkes durch Oxydation von CaS zu CaO in sehr dichtem Zustande niedergeschlagen wird und leicht abfiltrirt werden kann, während an Schwefel reichere Sulfide entstehen.

Schwefel-regeneration von P. W. Hofmann.

Schwefelregeneration von P. W. Hofmann. In der Sodafabrik zu Dieuze in Lothringen ist in den Jahren 1864 bis 1866 ein Verfahren ausgebildet worden, welches neben der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen die Wiederbelebung des Mangans aus den bei der Chlorkalkfabrikation abfallenden sauren Manganlaugen bezweckt. Die Sodarückstände waren seit länger als 30 Jahren berghoch aufgestürzt worden. In unmittelbarer Nähe der Fabrik fliesst ein kleiner Bach, welcher später das Städtchen Dieuze berührt und welcher die Gesammtmenge der bei feuchtem Wetter aus den Rückständen abfliessenden Schwefelverbindungen, wie auch die sauren Manganbrühen in sich aufzunehmen hatte. Das Wasser des Baches war auf eine Strecke von 6 bis 8 Kilometer hin durch gefälltes Schwefeleisen (aus den Manganbrühen herstammend) schwarz gefärbt, und verpestete die Umgegend in so hohem Grade mit Schwefelwasserstoff, dass die Behörden drohten, die Fabrik zu schliessen, wenn diese Uebelstände nicht alsbald beseitigt würden. Der Lösung dieser Aufgabe hat sich einer der damaligen Dirigenten der Fabrik, P. W. Hofmann, mit Erfolg unterzogen.

Die in Dieuze angestellten, vielfach abgeänderten Versuche führten schliesslich zu folgendem Verfahren, durch welches nicht nur die oben genannten Uebelstände beseitigt, sondern auch werthvolle, in die Fabrikation eingeführte Produkte (Schwefel und Mangansuperoxyd) mit Vortheil aus den Rückständen wiedergewonnen werden. Wie bei den übrigen Verfahren der Schwefelregeneration werden auch hier durch Oxydation der Sodarückstände zunächst lösliche Schwefelverbindungen erzeugt. Die Oxydation der Rückstände geschieht in Haufen, nur werden dieselben vorher mit Schwefeleisen gemischt, welches aus den neutralisirten Manganlaugen gefällt worden ist. Vielfache Versuche haben festgestellt, dass der Zusatz von Schwefeleisen die Oxydation sehr wesentlich beschleunigt. Die 6 bis 7 Tage lang der Einwirkung der Luft ausgesetzten gemischten Rückstände werden ausgelaugt, man erhält so eine vorwiegend Polysulfide enthaltende Flüssigkeit, welche den Namen *eaux jaunes sulfurées* erhalten hat. Die einmal ausgelaugten Rückstände werden in gleicher Weise noch zwei Male oxydirt und mit Wasser behandelt, die zweite und dritte Oxydation erfordern nicht mehr als je drei Tage. Die bei dem Auslaugen der wiederholt oxydirten Rückstände bleibende Lösung enthält vornehmlich Calciumthiosulfat, weshalb man für dieselbe den Namen *eaux jaunes oxydées* gewählt hat. Die vereinigten Flüssigkeiten der verschiedenen Auslaugungen lässt man in einem aus Steinplatten zusammengesetzten, an den Fugen mit Schwefel oder Asphalt gedichteten Behälter mit der sauren Manganlauge, welche zuvor durch 24stündige Ruhe in einem ähnlichen Behälter geklärt worden ist, zusammenfliessen. Es erfolgt hier die Zersetzung der Schwefellaugen auf Kosten der in der Manganlauge vorhandenen freien Salzsäure, sowie des darin befindlichen ungebundenen Chlors und Eisenchlorids; die Schwefelabscheidung beginnt sofort und zwar ohne jede Schwefelwasserstoffentwickelung, wenn das Verhältniss der *eaux jaunes oxydées* und *sulfurées* ein richtiges war. Um den nachtheiligen Folgen einer etwa eintretenden Schwefelwassersoffentwickelung in jedem Falle vorzubeugen, lässt man die Schwefellaugen nicht sofort in dem Behälter, sondern zunächst in einem aus Bleiblech gefertigten kegelförmigen Apparate zusammentreten. Derselbe ist in etwa der Hälfte seiner Höhe mit zwei Oeffnungen versehen; durch diese treten zwei Röhren, welche bis auf einige Centimeter von der Basis des Kegels herabreichen. Etwas höher sind zwei andere Oeffnungen angebracht, durch welche die Flüssigkeit in den Behälter abfliessen kann. Durch die beiden Röhren lässt man nun die Manganbrühe und Schwefellauge gleichzeitig und in solcher Menge eintreten, dass die Ausflussöffnungen fortwährend durch abfliessende Lösung verschlossen bleiben. Die erste Reaction erfolgt auf diese Weise im Inneren des Kegels, etwa sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas sammelt sich im oberen Theile desselben an und wird von da durch ein an der Spitze einmündendes Rohr auf einen kleinen Herd geleitet, über welchem man ein Stück Holz fortwährend im Brennen erhält. Das Gas entzündet sich hier und die gebildete Schwefligsäure wird durch ein Rohr, welches oberhalb der Flüssigkeit mündet, in einen bis zu zwei Drittel seiner Höhe mit *eaux jaunes sulfurées* gefüllten Bottich geführt, dessen Inhalt mittels eines Schaufelrades in dauernder Bewegung erhalten wird. Durch die Schwefligsäure werden die Calciumpolysulfide der *eaux jaunes sulfurées* unter Schwefelabscheidung in Calciumthiosulfat verwandelt, welches man mit Natriumsulfat oder Natriumcarbonat zersetzt und zur Darstellung von thioschwefelsaurem Natron benutzt.

Der auf dem falschen Boden des Schwefelbehälters sich ansammelnde Schwefel wird gewaschen und getrocknet, der normale Verlauf des Processes ist leicht an der Farbe des gebildeten Schwefelniederschlags zu erkennen; letzterer wird von mitgefälltem Schwefeleisen schwarz, sobald die Schwefellaugen vorwalten. Die neutralen Manganbrühen werden in ausgegrabene Behälter gepumpt, deren Böden mit Thon ausgestampft sind und deren Seitenwände aus an Brettern aufgeschichteten, an der Luft leicht erhärtenden Sodarückständen construirt sind. In diese Behälter werden nun nach und nach frische Sodarückstände, denen man etwas Kalk beimengt,

eingetragen, bis alles in den Manganbrühen vorhandene Eisen ausgefällt worden ist. Sobald sich dann die Flüssigkeit einigermaassen geklärt hat, zieht man sie in einen anderen Behälter ab, in welchem sich die letzten Spuren des noch suspendirten Niederschlages rasch absetzen. Die zurückbleibende, aus Schwefeleisen bestehende Masse wird mit dem Reste der täglich producirten Sodarückstande innig vermischt und in der bereits beschriebenen Weise in Haufen der oxydirenden Einwirkung der Luft preisgegeben. Die neutralen, von Eisen befreiten und geklärten Manganbrühen werden in einem besonderen Behälter mit gelber Schwefellauge versetzt, es entsteht dadurch ein Niederschlag, welcher alles Mangan der Manganbrühen neben einer grösseren Menge freien Schwefels enthält. Man lässt die Fällung sich absetzen, bringt sie, nachdem die darüber stehende, nunmehr nur noch Chlorcalcium enthaltende Flüssigkeit abgezogen worden ist, auf Leinenfilter, wäscht mit Wasser aus und trocknet die zurückbleibende Masse auf erwärmten Steinplatten. Der getrocknete regenerirte Schwefel wird entweder zu Schwefligsäure verbrannt oder in Kesseln geschmolzen, in Formen gegossen und als Stangenschwefel in den Handel gebracht.

Der getrocknete Manganniederschlag besteht aus einem Gemenge von Manganoxyd und freiem Schwefel. Um letzteren zu gute zu machen, röstet man das Gemenge ab und führt die dabei gebildete Schwefligsäure in das Kammersystem ein. Als Rückstand erhält man hierbei ein Gemenge von Manganoxydoxydul und etwa 40 bis 45 Procent Mangansulfat. Man laugt daraus das Mangansulfat mit Wasser aus und erhält so eine Masse, welche aus reinem Manganoxydoxydul besteht und, da sie ganz frei von Eisen ist, mit Vortheil in der Glasfabrikation zum Entfärben der durch Eisen grün gefärbten Glasschmelze angewendet wird. Aus der wässerigen Lösung lässt sich das Mangansulfat durch Eindampfen leicht in reinem Zustande gewinnen. Man vermischt dasselbe mit Natriumnitrat und erhitzt das Gemisch in dem Schwefelverbrennungsofen. Dabei bildet sich Glaubersalz und Mangannitrat, welches letztere sofort in höhere Oxyde des Mangans und Untersalpetersäure zerfällt. Die Untersalpetersäure gelangt zusammen mit der in den Schwefelverbrennungsöfen erzeugten Schwefligsäure in die Bleikammern und vermittelt die Umwandlung dieser Säure in Schwefelsäure. Laugt man die geglühte Masse mit Wasser aus, so geht Natriumsulfat in Lösung und unlösliche Manganoxyde, etwa 55 Proc. Mangansuperoxyd enthaltend, bleiben zurück. Dieselben werden an Stelle des natürlichen Braunsteins zur Fabrikation von Chlorkalk verwandt. Aus der erhaltenen Natriumsulfatlösung stellt man entweder durch Abdampfen G l a u b e r s a l z dar oder man benutzt sie zur Zersetzung der neutralen Chlorcalciumlösung. Man erhält dabei, namentlich wenn man umrührt, einen feinfaserigen Gyps, welcher in der Papierfabrikation an Stelle von Kaolin als F ü l l s t o f f angewandt werden kann (J. 1869. 185).

Die mehr oder weniger vortheilhafte Anwendung des einen oder anderen Regenerationsverfahrens hängt wesentlich von der Natur der in Frage kommenden Sodarückstände und von der grösseren oder geringeren Kostbarkeit der Arbeitskräfte und des natürlichen Schwefels oder der Pyrite ab. Schlammige Rückstände lassen sich nicht sofort mit Vortheil nach dem M o n d'schen Verfahren oxydiren, es bilden sich dabei freie Kanäle, die Oxydation bleibt eine unvollkommene, die Oxydation in Haufen ist in diesem Falle vorzuziehen. Das H o f m a n n'sche Regenerationsverfahren erscheint im ersten Augenblicke äusserst umständlich, jedoch sind die Ergebnisse desselben vollständig befriedigend. Andererseits hat der H o f m a n n'sche Process den Vortheil, die in den sauren Manganlaugen enthaltene, gewöhnlich verloren gehende freie Salzsäure gut zu verwerthen, wodurch eine wesentliche Ersparniss an letzterer bewirkt wird. Es ist dies von um so grösserer Bedeutung, weil bei vielen Fabriken die Gesammtmenge der erzeugten Salzsäure mit Vortheil direkt in den Handel gebracht wird, ein Umstand, welcher die Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen häufig verhindert hat.

Theorie der Regeneration des Schwefels.

Ueber den eigentlichen Verlauf des O x y d a t i o n s p r o c e s s e s, sowie über die Natur, namentlich der in den Schwefellaugen vorkommenden Polysulfide wichen die Ansichten verschiedener Chemiker lange Zeit nicht unerheblich von einander ab. Nach P. W. H o f m a n n und E. K o p p soll das in den Sodarückständen enthaltene Calciummonosulfuret durch den Sauerstoff der Luft zunächst in Aetzkalk und Calciumbisulfuret übergeführt werden. Die erstere dieser Verbindungen würde durch die Kohlensäure der Atmosphäre in Calciumcarbonat umgewandelt, das Bisulfuret sofort zu thioschwefelsaurem Kalke oxydirt. Letzterer sollte durch die bei der Oxydation eintretende Temperaturerhöhung alsbald in Schwefel und schwefligsauren Kalk gespalten, und dieses durch weitere Oxydation in Gyps übergeführt werden. Der frei gewordene Schwefel soll sich dann mit vorhandenem Schwefelcalcium (CaS und CaS_2) zu den Calciumpolysulfureten CaS_4 und CaS_5 verbinden. Bei dem Auslaugen der Rückstände würden danach vorwiegend Calciumthiosulfat neben geringen Mengen des fast unlöslichen Calciumsulfits, sowie Calciumtrisulfuret und Calciumtetrasulfuret von dem Wasser aufgenommen werden; L. M o n d dagegen folgert aus seinen Versuchen, dass ausser Calciumthiosulfat wesentlich Calciumbisulfuret und Calciumhydrosulfuret in den Laugen anwesend seien.

C. Stahlschmidt wies nach, dass ausser Calcium- auch Natriumverbindungen in den Schwefellaugen in nicht zu übersehender Menge vorhanden sind. Er bezieht sich zunächst auf die Resultate einer von E. Schöne (1862) ausgeführten Untersuchung, wonach niedere Sulfurete des Calciums als CaS_4 und CaS_5 in Lösung nicht existiren können und zeigt darauf, dass eine schon von Schöne beobachtete Verbindung Calciumoxytetrasulfuret, nach der Formel $4CaO, CaS_4 + 18H_2$ zusammengesetzt, sich mit Leichtigkeit und in grösster Menge aus den durch Auslaugen der oxydirten Sodarückstände gewonnenen Lösungen durch Versetzen derselben mit Alkohol gewinnen lasse. Aus dieser Verbindung wird durch Salzsäure unter Schwefelausscheidung Wasserstoff-Tersulfuret entwickelt, welches zuerst von A. W. Hofmann (1868) näher untersucht wurde.

Ausser Calciumoxytetrasulfuret enthalten die Schwefellaugen nach C. Stahlschmidt vorwiegend Calciumpentasulfuret, sowie Sulfite und Thiosulfate des Calciums und Natriums, neben geringen Mengen von gelöstem Gyps und von Sulfhydraten der zuletzt genannten Metalle. Die Anwesenheit grösserer Mengen von schwerlöslichem Calciumsulfit in den Laugen, welche C. Stahlschmidt durch Ausfällen mit Alkohol nachgewiesen hat, erklärt derselbe durch die Annahme, dass Calciumsulfit in den Laugen in chemischer Verbindung mit anderen Schwefelmetallen existirt; er weist bei dieser Gelegenheit darauf hin, dass schon Fr. Kuhlmann eine Verbindung von der Formel $CaSO_3 + 2CaS + 6H_2O$ in alten Haufen von Sodarückständen beobachtet hat. Obschon das Mengenverhältniss der einzelnen Verbindungen zu einander bei verschiedenen Laugen ein verschiedenes ist, da schon die Zusammensetzung der Sodarückstände, aus welchen sie gewonnen werden, in verschiedenen Fabriken erheblich von einander abweicht, so sind es doch diese Verbindungen, welche man bei der Klarstellung der, während des Ausfällens des Schwefels aus der Lauge, durch Salzsäure oder Schwefligsäure, vor sich gehenden chemischen Reactionen besonders berücksichtigen muss. Nach C. Stahlschmidt verlaufen bei dem allmählichen und vorsichtigen Versetzen der Schwefellaugen mit Salzsäure folgende Processe nach einander: Salzsäure zersetzt zunächt die Polysulfurete unter Schwefelabscheidung und Bildung von Schwefelwasserstoff, welcher letztere vorhandene Sulfite in Thiosulfate überführt. Fügt man nun neue Mengen von Salzsäure hinzu, so wird aus einem Theile des gelösten Thiosulfates unter Schwefelabscheidung Schwefligsäure frei, welche auf unzersetztes Thiosulfat einwirkt, dieses nach einer längst bekannten, von Plessy zuerst für die Alkalimetalle festgestellten Reaction, welche nach der Gleichung

$$2R_2S_2O_8 + 3SO_2 = 2R_2S_3O_6 + S$$

erfolgt, in Trithionat verwandelt. Sobald Salzsäure im Ueberschuss vorhanden ist, so tritt freie Schwefligsäure auf und gleichzeitig zerfällt das früher gebildete Trithionat, besonders wenn man erwärmt, in Schwefligsäure und Calciumsulfat. Schwefligsäure wirkt genau wie Salzsäure, nur wird dabei statt des Chlorcalciums schwefligsaurer Kalk erhalten, aus der letzteren Verbindung und dem in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoff wird thioschwefelsaurer Kalk gebildet. Sobald Schwefligsäure im Ueberschuss vorhanden ist, kann Trithionat entstehen, welches bei dem abermaligen Hinzufügen von Salzsäure in Gyps und Schwefligsäure zerfallen wird. Da die angedeuteten Processe nie scharf nach einander verlaufen, so ist klar, dass, wie auch G. Lunge (J. 1878. 294) zeigt, wenn man ein Gemisch von Thiosulfaten und Polysulfureten plötzlich mit einer grösseren Menge Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit zugleich stark rührt, auch Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff neben einander auftreten und sich eventuell unter Bildung einer geringen Menge von Pentathionsäure (oder Tetrathionsäure) zu Wasser und freiem Schwefel zersetzen können. Die Pentathionsäure wird bei dem Erhitzen und bei Gegenwart freier Salzsäure wieder unter Abscheidung von Schwefel in Schwefligsäure und Schwefelsäure zerfallen, d. h. zur Bildung weiterer Mengen von Gyps Veranlassung geben.

Die angedeuteten Zersetzungen zeigen, dass die Ausfällung des Schwefels nach L. Mond, Guckelberger und P. Hofmann am vollständigsten erfolgt, wenn freie Schwefligsäure in der bereits mit Salzsäure versetzten Lauge genau in solcher Menge vorhanden ist, dass in der hinzugefügten frischen Lauge alle Sulfo- und Sulfhydratverbindungen in Thiosulfat übergeführt werden. Diese Thiosulfate sollten bei einer normalen Leitung des Processes durch eine neue Menge Salzsäure gerade in freie Schwefligsäure und Schwefel zersetzt werden, welche erstere wiederum ausschliesslich zur Umwandlung der Sulfurete in Thiosulfat dienen müsste u. s. f. Da die Flüssigkeit, welche man fortlässt, neutral sein muss, so wird mit derselben stets eine geringe Menge Schwefel in Form von gelöstem Calciumthiosulfat verloren gehen. Die soeben ausgesprochenen Ansichten werden auch durch die Erfahrungen der Praktiker gestützt. Dieselben lassen stets einen Theil der zersetzten Flüssigkeit im Bottich zurück, fügen neue Mengen von Salzsäure und danach von den Schwefellaugen hinzu und vermeiden so jede Entwickelung von Schwefelwasserstoff oder Schwefligsäure.

Nach Divers findet, wenn feuchter Sodarückstand der Luft ausgesetzt wird, zuerst wesentlich nur Hydration des Calciumsulfides statt. Die wichtigsten dieser hydrirten

Verbindungen sind: das Calciumhydrosulfid, ein farbloses krystallinisches Salz, welches sich an der Luft schnell zu Calciumhydroxyd und Calciumhydroxyhydrosulfid zersetzt. Calciumhydroxyhydrosulfid, CaSH.OH.3aq, fällt aus einer Lösung von Calciumsulfhydrat, welche mit Kalk- und Zuckerlösung versetzt ist. Die Verbindung entsteht ebenfalls, wenn festes Kalkhydrat in eine Lösung von Calciumsulfhydrat gebracht wird und wenn man Kalkhydrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. In Lösung zersetzt sich die Verbindung bald unter Abscheidung von Kalkhydrat. In einer concentrirten Lösung von Calciumsulfhydrat ist die Verbindung unlöslich und wird dann nicht durch Wasser zersetzt. Das Calciumsulfid im Sodarückstande geht zuerst in Calciumhydroxyhydrosulfid über und dieses ist die Quelle von Calciumsulfhydrat. Da erstere Verbindung in Calciumsulfhydratlösung unlöslich ist, so können bei der Auslaugung von Sodarückstand nur verdünnte Lösungen erhalten werden. Concentrirte Sulfhydratlaugen entwickeln leicht Schwefelwasserstoff unter Bildung von Calciumhydroxyhydrosulfid. Letztere beiden Thatsachen haben bis jetzt alle Versuche, den grössten Theil des Schwefels im Sodarückstande auf billige Weise durch Auslaugen in Lösung zu bringen, vereitelt.

Divers glaubt, das beste Verfahren, den Schwefel aus dem Sodarückstande als Schwefelwasserstoff zu gewinnen, sei, den Rückstand in ungefähr 4 Gefässen nach und nach mit Dampf zu behandeln. Durch allmähliche Oxydation und Auslaugung von Sodarückstand erhält man eine Mischung von Calciumpolysulfid und Thiosulfat. Früher glaubte man, es entstehe Bisulfid; in Wirklichkeit aber bildet sich Tetra- und Pentasulfid. Allen Veränderungen von Sodarückstand geht Hydration von Calciumsulfid voran:

$$CaS + H_2O = Ca.SH.OH. \qquad Ca.SH.OH + H_2O + CaO_2H_2 + H_2S.$$

$$Ca.SH.OH + H_2S = CaS_2H_2 + H_2O.$$

Nasser, in bedeckten Haufen liegender Rückstand wird daher, neben unverändertem Calciumsulfid, Calciumhydroxyhydrosulfid, Calciumhydrat und freien Schwefelwasserstoff enthalten. Der Sauerstoff wirkt bei der Oxydation von Rückstand auf den freien sich immer weiter bildenden Schwefelwasserstoff. Wie schon lange bekannt, oxydirt sich Schwefelwasserstoff, wenn auch langsam, doch mit Leichtigkeit. Versuche von Divers zeigen, dass die unmittelbare Oxydation von Calciumsulfhydrat durch Luft ungemein langsam vor sich geht. Derselbe zieht daher den Schluss, dass nur der freie Schwefelwasserstoff, nicht aber die Calciumverbindungen im Sodarückstande durch die Luft oxydirt werden. Wie allgemein bekannt, gibt Schwefel mit Kalk gekocht Calciumpentasulfid und Thiosulfat: $3CaO_2H_2 + 12S = CaS_2O_3 + 2Ca_2S_5 + 3H_2O$. Es ist jedenfalls anzunehmen, dass, wenn diese Reaction mit fertig gebildetem Schwefel in der Siedehitze vor sich geht, sie auch in der Kälte bei der Oxydation von Sodarückstand mit in Entstehung befindlichem Schwefel eintritt. — Die Chemie der Oxydation von Sodarückstand ist dadurch bedeutend einfacher geworden. Die Endprodukte der Hydrolyse von Calciumsulfid sind Kalkhydrat und Schwefelwasserstoff; letzterer wird durch Luft zu freiem Schwefel oxydirt, welcher mit Kalkhydrat Pentasulfid und Thiosulfat bildet.

Neues Verfahren der Schwefelregeneration von Schaffner und Helbig.

Während nach dem bisherigen oben beschriebenen Verfahren, die alle auf der Oxydation des Schwefelcalciums beruhen, nur die Hälfte Schwefel gewonnen wird und aller Kalk nebst der anderen Hälfte Schwefel als Sodarückstand zweiter Ordnung zurückbleibt, gewinnen Schaffner und Helbig[1]) allen Kalk und allen Schwefel in brauchbarer Form wieder. Ihr Verfahren zur Darstellung von Schwefel aus Sodarückständen und Schwefligsäure unter gleichzeitiger Gewinnung der mit dem Schwefel verbundenen Erden als Carbonate beruht zunächst auf der bisher noch nicht in der Technik benutzten Anwendbarkeit des Chlormagnesiums zum Zersetzen des Schwefelcalciums nach der Formel:

$$CaS + MgCl_2 = MgS + CaCl_2 \text{ und } MgS + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S,$$

während der kohlensaure Kalk vom Chlormagnesium nicht zersetzt wird. Das angewendete Chlormagnesium wird wiedergewonnen, indem der aus Magnesia, Chlorcalcium und den nicht in Reaction getretenen übrigen Bestandtheilen des Sodarückstandes bestehende Rückstand von der Einwirkung des Chlormagnesiums auf Schwefelcalcium nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt wird, wodurch kohlensaurer Kalk und Chlormagnesium entstehen, nach der Formel:

$$MgO + CaCl_2 + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3.$$

Statt Chlormagnesium allein kann man nur einen Theil davon nehmen und gleichzeitig oder abwechselnd Salzsäure mit einfliessen lassen, wodurch die ausgeschiedene Magnesia sofort wieder gelöst wird und von neuem ihre Wirkung ausübt. Der Schwefelwasserstoff wird mittels Schwefligsäure in Schwefel übergeführt nach der Gleichung: $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$.

1) J. 1878. 419; 1879. 273; 1882. 359; 1883. 258.

Hierbei bilden sich aber nicht nur Schwefel und Wasser, sondern auch andere Verbindungen, wie Tetra- oder Pentathionsäure u. dgl., und es wäre diese Reaction im Grossen nicht anwendbar, wenn die Erfinder nicht ein Mittel gefunden hätten, die Bildung der Tetra- oder Pentathionsäure u. dgl. ganz zu verhüten, oder, wenn dieselbe entstanden, den Schwefel aus ihr herauszufällen. Dieses Mittel besteht in der Anwendung von Lösungen von Chlorcalcium oder Chlormagnesium, in welchen der Schwefelwasserstoff und die Schwefligsäure sich zersetzen. Die Menge des ausgeschiedenen Schwefels entspricht der Theorie. Ist ein Ueberschuss des einen oder ändern Gases vorhanden, so ist dies ohne Einfluss auf die Zersetzung, derselbe findet sich unverändert in der Flüssigkeit. Welche Wirkung diese Chlorverbindungen bei der Reaction einnehmen, ist noch nicht festgestellt; doch steht soviel fest, dass auf den Gesammtschwefel, welcher vorhanden, etwa 1 Aequivalent Chlorcalcium oder Chlormagnesium erforderlich ist. Die Zersetzung der Sodarückstände mit Chlormagnesium geschieht in der Wärme in grossen eisernen, geschlossenen Behältern, die mit einem Rührwerk versehen sind. Es wird entweder der Sodarückstand nach und nach in die gesammte zur Füllung eines Entwicklers erforderliche Menge Chlormagnesium eingeführt oder man lässt das Chlormagnesium zum gesammten Sodarückstand fliessen oder beide Stoffe werden in äquivalenten Mengen gleichzeitig nach und nach in die Entwickler eingeführt. Ein Entweichen von Schwefelwasserstoff wird dadurch vermieden, dass in den Entwicklern und den Zersetzungsgefässen kein Druck entstehen kann; ferner dass in den Schwefelwasserstoffzersetzern stets eine grössere Menge von Schwefligsäure vorräthig gehalten wird, als dem zuströmenden Schwefelwasserstoff aus den Entwicklern entspricht. Die in den Sodarückständen vorhandene Kieselerde und Thonerde (Schlacken), die, wenn sie bei dem regenerirten Kalke verblieben, sich in kurzer Zeit darin so anreichern würden, dass derselbe zur Sodafabrikation ganz ungeeignet sein würde, werden durch Abschlämmen oder dadurch beseitigt, dass man die Zersetzungsrückstände durch ein feines Sieb gehen lässt. Die Regeneration des Chlormagnesiums und des Kalkes aus den von den Schlacken befreiten Zersetzungsrückständen erfolgt durch Einleiten von kohlensäurehaltiger Luft (Feuergasen) in dieselben. Nach Chance wird der Schwefelwasserstoff zu Schwefligsäure verbrannt.

Nach neuerem Vorschlage von Schaffner soll die Magnesia zum Zerlegen der Salmiaklaugen der Ammoniaksodafabriken verwendet werden.

Nach C. Opl soll der Schwefel durch Behandlung von Sodarückstand mit Schwefelwasserstoffgas als Calciumsulfhydrat in Lösung gebracht werden. Diese Lösung wird nach einem anderen Patente von H. v. Miller und Opl eingedampft, wobei sie sich in Schwefelwasserstoff und freies Calciumhydrat zersetzen soll. Divers glaubt, dass beide Vorschläge wenig Aussicht auf Erfolg haben, da der Schwefelwasserstoff nur langsam auf Sodarückstand wirke und die Zersetzung der Lauge durch Kochen nur unvollkommen vor sich gehe. — Nach fernerem Vorschlage Miller's lässt man den Schwefelwasserstoff durch erhitzte Sulfate von Alkalien oder alkalischen Erden streichen, wobei der Sauerstoff dieser Salze sich mit dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffes zu Wasser verbindet, während das betreffende Schwefelmetall zurückbleibt und freier Schwefel abfliesst. Durch darauf folgendes Einblasen von atmosphärischer Luft bei fortdauernder Einwirkung von Hitze kann das Schwefelmetall wieder zu Sulfat oxydirt werden, welches neuerlich Verwendung findet (J. 1885).

Der Verein chemischer Fabriken in Mannheim behandelt frische Sodarückstände mit der dem Schwefelcalcium äquivalenten Menge Sulfat und wenig Wasser unter einem Dampfdruck von 5 Atmosphären. Das gebildete Schwefelnatrium wird durch Auslaugen von dem Gyps getrennt.

2) *Der Ammoniaksodaprocess* [1]).

Ammoniak-sodaprocess. Bringt man Ammonbicarbonat in concentrirter Lösung mit gesättigter Salzsoole zusammen, oder besser noch, mischt man die Salzsoole mit fein gepulvertem Ammonbicarbonat und lässt die Mischung nach wiederholtem Umrühren bei niederer Temperatur einige Stunden ruhig stehen, so sondert sich das schwerlösliche Natriumbicarbonat als krystallinisches Pulver aus und die darüberstehende Flüssigkeit ist eine wässerige Salmiaklösung:

$$2NaCl + 2NH_4 . H . CO_3 = 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl.$$

Da das Natriumbicarbonat schon in schwacher Rothglühhitze in Natriumcarbonat übergeht:

1) J. 1876. 337 u. 445; 1877. 284 u. 370; 1878. 336; 1880. 262; 1881. 256; 1882. 321; 1883. 313; 1884. 233.

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

so hat man darauf ein Verfahren der Sodafabrikation begründet, wobei selbstverständlich das zum Fällen neuer Kochsalzmengen dienende Ammoniak durch Kalk (oder auch durch Magnesia) wieder gewonnen wird:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Verfahren von Schloesing. a) Dyar und Hemming haben schon 1838 in England eine fabrikmässige Bereitung der Soda aus Kochsalz und Ammonbicarbonat ausgeführt; mit welchem ökonomischen Erfolge, ist nicht bekannt. Das neue Verfahren von Schloesing und Rolland, auf welches dieselben 1855 für England ein Patent erhielten, enthält einige Verbesserungen, obgleich es im Grunde dem vorstehenden Verfahren gleich ist. Schloesing benutzt zur Sodafabrikation eine concentrirte Kochsalzlösung, welche mit Ammoniak gesättigt ist, und Kohlensäuregas. Man lässt Ammoniak und Kohlensäure auf Kochsalzlösung einwirken. Die Absonderung des unlöslich ausgeschiedenen Bicarbonates von der Flüssigkeit bewirkt man mittels eines Schleuderapparates. Soll die Soda vollkommen rein werden, so wäscht man das Salz in der Schleuder mit einer Lösung von Bicarbonat. Das Calciniren des Bicarbonates und die dadurch bewirkte Ueberführung in Soda wird in einem Cylinder aus Eisenblech ausgeführt. Die entweichende Kohlensäure wird aufgefangen [1]).

Verfahren von E. Solvay. b) Nachdem in Deutschland das Ammoniaksodaverfahren mit mehr oder weniger Erfolg von M. Gerstenhöfer in Freiberg, Honigmann in Aachen und vielen Anderen an verschiedenen Orten ins Leben getreten war, führte E. Solvay in Brüssel in seiner Fabrik in Couillet in Belgien und später in Varangéville-Dombasle bei Nancy wesentliche Verbesserungen aus.

Die Umwandlung des Kochsalzes in Bicarbonat geschieht in drei zusammenhängenden Apparaten, von denen der erste zur Bereitung der concentrirten Salzlösung, der zweite zum Sättigen dieser Lösung mit Ammoniak und der dritte zur Zersetzung der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Kohlensäure dient. Die Bereitung der Salzlösung geschieht in einem niedrigen Behälter aus Eisen, Stein oder Holz, welches durch senkrechte Scheidewände in sechs oder mehr Abtheilungen getheilt ist, von denen jede mit der benachbarten so verbunden ist, dass das in die erste eingelassene Wasser in Schlangenwindungen bis in die letzte gelangt. Dieser Behälter wird mit Salz gefüllt, und Wasser durch eine Oeffnung eintreten gelassen, welche sich dicht über dem Boden in einer der Ecken befindet, und in welche ein Rohr einmündet, das von dem Boden eines danebenstehenden, mit Wasser gefüllten Kastens kommt. Dieser ist ebenfalls durch eine Scheidewand in zwei Abtheilungen getheilt; in die erste, dem Auslaugebehälter zugewendete fliest aus einem mit Hahn versehenen Rohre beständig Wasser; da nun die Scheidewand nicht höher ist als die Scheidewände im Auslaugebassin, so wird die Flüssigkeit stets in beiden in gleicher Höhe erhalten. Das über die Scheidewand im Wasserkasten überfliessende Wasser läuft aus der zweiten Abtheilung durch ein Rohr wieder ab. Auf dem Wege durch die verschiedenen Abtheilungen des Auslaugebehälters verwandelt sich das Wasser in eine gesättigte Salzsoole. Da eine solche etwas zu stark ist, so lässt man in die letzte Abtheilung Wasser einfliessen, welches sie von 25° des Aräometers auf 23 bis 24° bringt. Die letzte Abtheilung ist geräumiger als die übrigen und enthält eine Filtrirvorrichtung, welche die Unreinigkeiten der Salzsoole zurückhält, wenn sie in den Apparat übergeht, in welchem sie mit Ammoniak gesättigt wird. Dieser ist ein mehr hohes als weites Gefäss aus verzinntem Eisenblech oder aus Blei mit einer Bekleidung aus Holz; es steht tiefer, als der Auflösungsbehälter, und steht mit dessen letzter Abtheilung durch ein Rohr, welches von dem Boden des einen zu dem Boden des anderen führt, in Verbindung. Hierdurch wird bewirkt, dass der Stand der Flüssigkeiten in beiden sich nach dem Gesetze der communicirenden Röhren richten müssen. Das zweite Gefäss hat einen durchlöcherten Boden, unterhalb dessen das Ammoniakgas einströmt, welches nun, durch die Löcher in viele einzelne Blasen zertheilt, leicht von der Salzsoole absorbirt wird. Hiermit nimmt die Flüssigkeit bedeutend an Volumen zu, während ihre Dichtigkeit von 23 bis 24° bis auf 13 bis 16° abnimmt; da nun nach dem Gesetz der communicirenden Gefässe in demselben Verhältniss das Niveau steigt, so bietet dieses Verhalten ein einfaches Mittel dar, um den Gang so zu reguliren, dass auch aus dem zweiten Apparate nur eine mit Ammoniak hinreichend gesättigte Flüssigkeit austreten kann. Es ist hierbei nur erforderlich, ein seitliches Ausflussrohr in der Höhe anzubringen, bis zu welcher die Flüssigkeit steigt, wenn ihre Dichtigkeit bis zu 16° abgenommen hat. Da bei der Absorption des Ammoniakgases eine bedeutende

1) Die Fabrik von Schloesing und Rolland in Puteaux bei Paris arbeitete von 1855 bis 1857 und lieferte monatlich 25 Tonnen Ammoniaksoda.

Erwärmung eintritt, so geht die gesättigte Lösung zunächst in ein Kühlgefäss, um durch kaltes Wasser, welches durch ein Schlangenrohr fliesst, abgekühlt zu werden, dann aber in den „Absorber“, in welchem die Zersetzung durch Kohlensäuregas stattfindet, welches man auf beliebige Weise, durch Brennen von Kalk oder durch Zersetzen kohlensaurer Salze mittels Salzsäure, ersetzen kann.

Als Absorber wendet man einen Cylinder an, wie er durch Fig. 108 im Schnitt dargestellt ist. In diesem Cylinder *a* liegt eine Anzahl fein durchlöcherter Platten *b*, von der Gestalt eines Kugelsegmentes — in Fig. 109 ist eine solche Platte in der Ansicht von oben dargestellt — und ebenfalls eine Anzahl von Platten *c* mit einem oder nur wenigen Löchern, die nur eben dem Gase und der gesättigten Lösung den Durchgang gestatten, ohne dass sich die frisch eintretende Flüssigkeit mit der am Boden befindlichen, nahezu gesättigten vermischen kann. Am Rande der durchlöcherten Platten werden zweckmässige Zähne *z* ausgeschnitten, damit die Flüssigkeit und das Gas durch die Lücken gehen können, wenn sich die Löcher zum Theil verstopft haben. Dieser Absorber wird immer mit Flüssigkeit beinahe angefüllt erhalten, während Kohlensäure mittels einer Compressionspumpe unten durch das Rohr *d* hineingetrieben wird. Hierdurch wird das Gas nicht nur in sehr innige Berührung mit einer sich ihm entgegen bewegenden Flüssigkeit gebracht, sondern verrichtet auch, indem es expandirt, eine bedeutende mechanische Kraft und nimmt hierbei eine so grosse Menge von Wärme in Anspruch, dass eine Erhitzung der Flüssigkeit verhindert wird, wie sie sonst durch die Absorption der Kohlensäure durch das Ammoniak hervorgebracht würde, und welche nur schwer auf andere Weise vermieden werden kann. Die Flüssigkeit tritt in ungefähr halber Höhe des Cylinders durch ein Rohr *e* ein, in welches sie aus einem Troge einfliesst, so dass ihr Stand immer in gleicher Höhe, etwa 3 Meter unter dem oberen Ende des Cylinders erhalten wird. Der

Fig. 112.

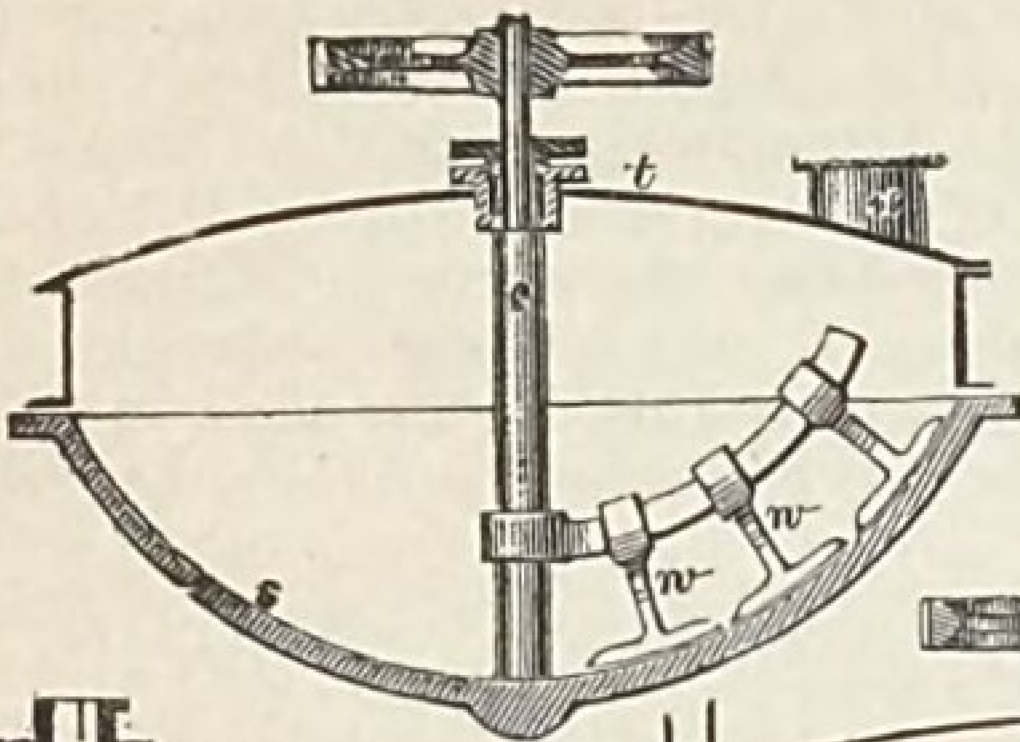
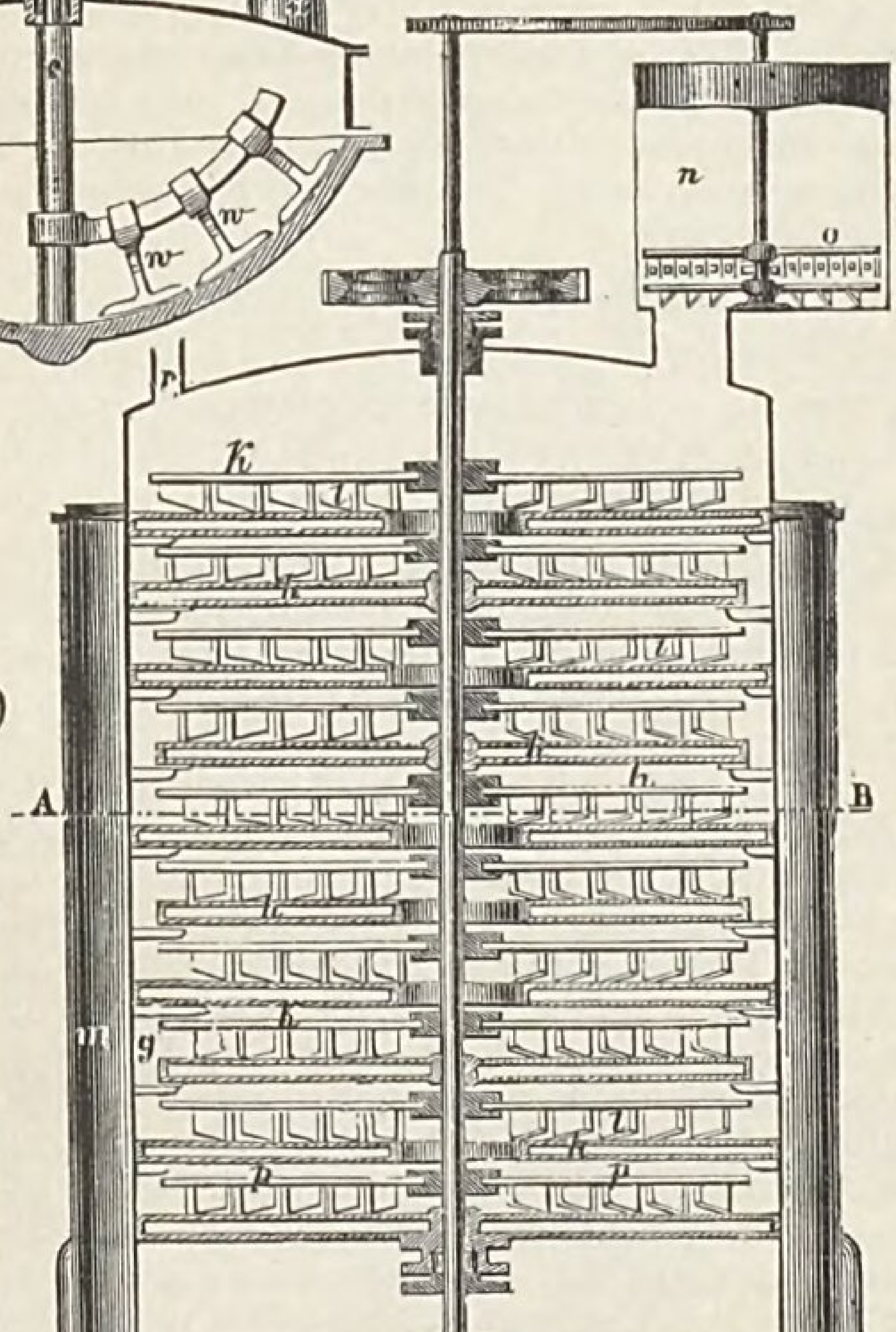
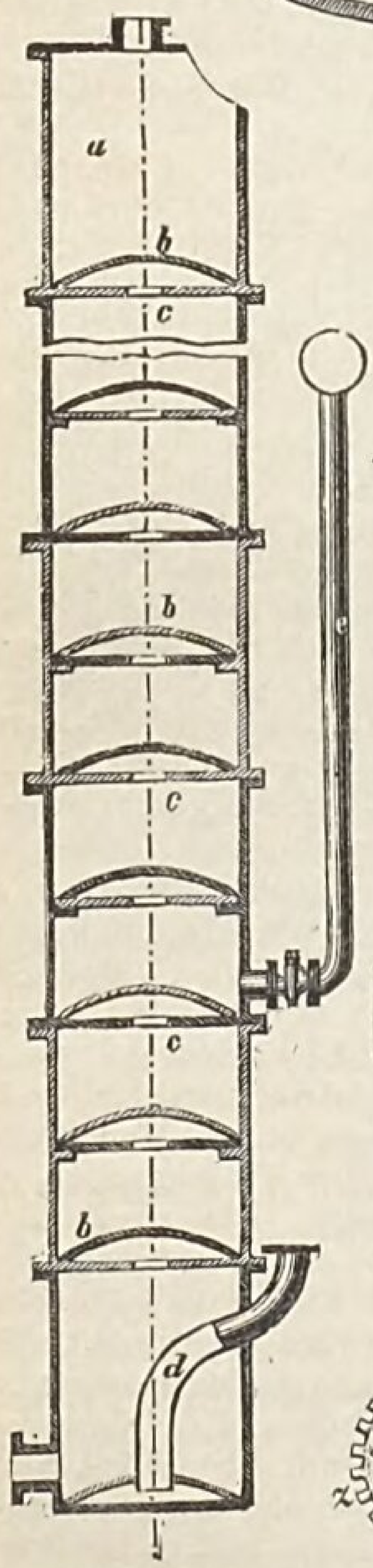
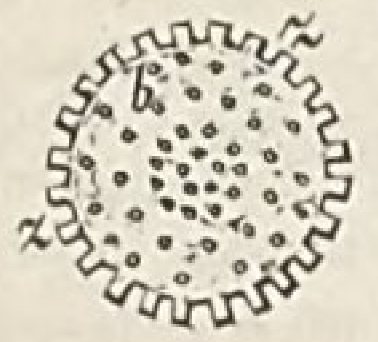


Fig. 110.







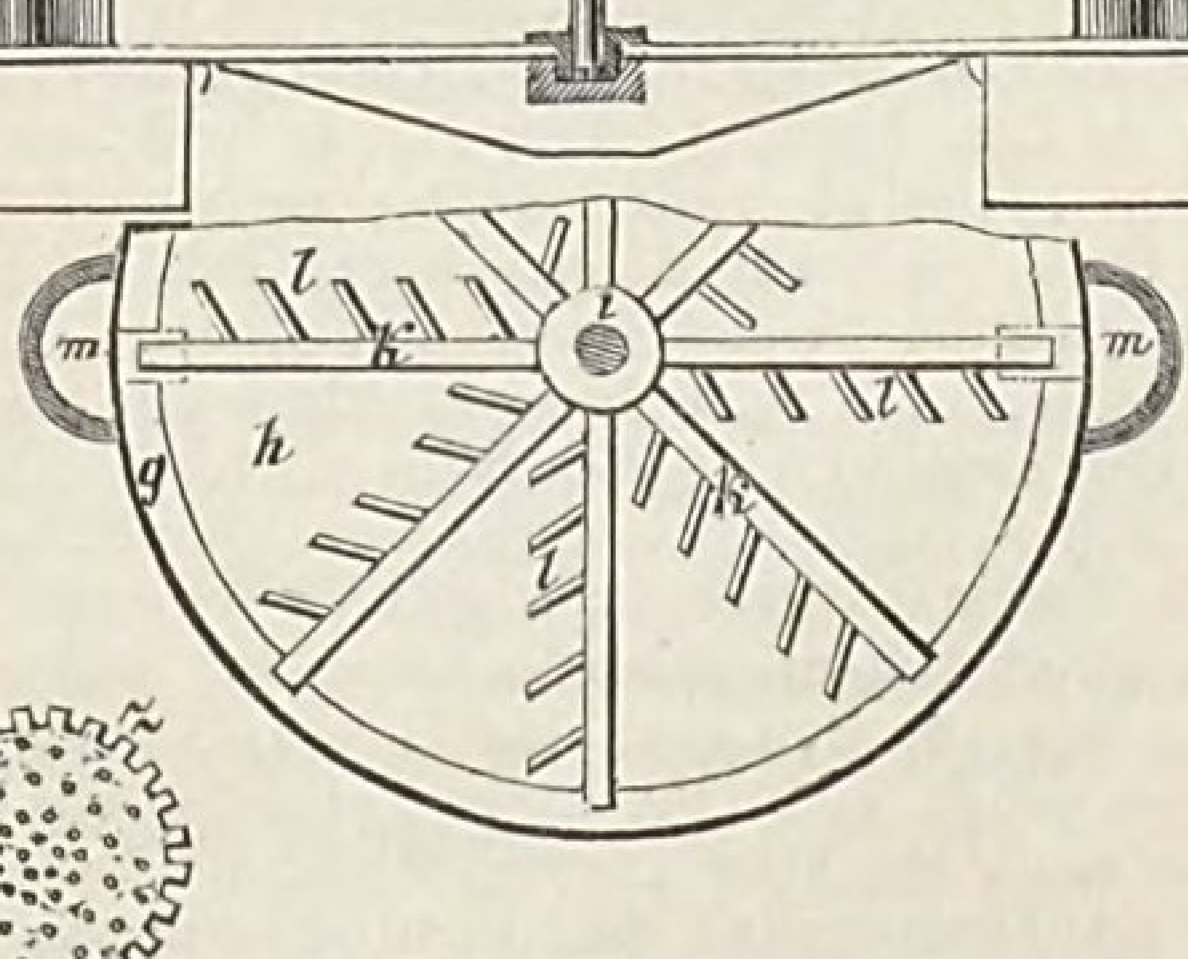


Fig. 108. Fig. 109. Fig. 111.

Trog ist geschlossen und steht mit dem oberen Ende des Cylinders durch ein Rohr in Verbindung, welches in beiden gleichen Druck erhält. Derselbe Trog kann mehrere Absorber speisen. Auf diese Weise wird nur in der oberen Hälfte die Flüssigkeit erneuert; sie sinkt nur sehr langsam nieder und ist, da sie bald mit Kohlensäure gesättigt ist, geeignet, alles Ammoniakgas aufzunehmen, welches das Gas aus dem unteren Theile des Absorbers mit fortreissen könnte. Die Absorber müssen so hoch sein, dass wenigstens die Hälfte der unten eintretenden Kohlensäure absorbirt, und zugleich alles in der Flüssigkeit enthaltene Ammoniak in Bicarbonat übergeführt wird. Eine Höhe von 11 bis 16 Meter, wobei das Gas mit einem Druck von $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären eingetrieben werden muss, gibt die besten Resultate. Zweckmässig ist es, das Gas nicht als continuirlichen Strom eintreten zu lassen, weil die unregelmässige Bewegung verhindert, das sich das ausgeschiedene Bicarbonat an irgend einer Stelle absetzt. Dennoch werden sich die kleinen Löcher der Platten von Zeit zu Zeit durch eine harte Kruste verstopfen; alsdann wird der Absorber entleert, mit Wasser gefüllt, Dampf eingeleitet, und, wenn die Krusten vollständig gelöst sind, die Lösung herausgelassen; der Absorber wird dann mit Flüssigkeit aus einem andern Absorber gefüllt und mit dieser weiter gearbeitet. Die mit Kohlensäure gesättigte Flüssigkeit lässt man am besten portionenweise alle 30 Minuten auslaufen; das darin suspendirte Bicarbonat wird am zweckmässigsten auf einem Vacuumfilter gesammelt und mit einer sehr geringen Menge kalten Wassers gewaschen. Zugleich kann es hier schon den zum Verkauf erforderlichen Grad von Trockenheit erhalten, indem Luft oder ein anderes Gas von etwa 50° hindurch geleitet wird. Auch in einfach-kohlensaures Natron kann es in den Vacuumfiltern verwandelt werden dadurch, dass überhitzter Dampf oder die Gase aus den Kalköfen hindurch geleitet werden; doch ist sowohl für das Trocknen als für die Umwandlung in Soda der folgende Apparat vorzuziehen.

In einem Cylinder *g* (Fig. 110 und 111) befindet sich in passender Entfernung über einander eine Anzahl runder Platten *h* mit Oeffnungen am Umfange und in der Mitte. Eine Welle *i* geht durch den Deckel und Boden des Cylinders und trägt Arme *k* mit Schabmessern *l*, welche die auf den Platten liegende Masse abwechselnd nach dem Umfange der einen und nach der Mitte der folgenden Platte fortschieben, so dass sie allmählich von der obersten Platte bis auf den Boden des Cylinders gelangt. Die Platten selbst sind hohl und werden durch Einlassen von Dampf oder heissen Gasen von irgend welcher Abstammung aus dem Rohre *m* erhitzt. Das Bicarbonat wird mittels eines Apparates *n* aufgegeben, welcher dem Rumpfe einer Mahlmühle ähnlich ist, und dessen Arme *o* sich langsam bewegen; er wird immer angefüllt erhalten, damit hier die Kohlensäure nicht entweicht. Die getrocknete Masse kommt am Boden des Cylinders bei *p* im fein gemahlenen Zustande zum Verpacken fertig heraus. Die beim Trocknen ausgetriebenen Gase treten durch ein Rohr *r* im Deckel heraus. Wenn man keine hohlen Platten anwenden will, so kann auch das heisse Gas direkt durch den Cylinder geleitet werden. Ein anderer für die Bereitung von Soda anwendbarer Trockenapparat besteht aus einem eisernen Kessel *s*, Fig. 112, der mit einem Deckel verschlossen ist, durch welchen in einer Stopfbüchse eine vertikale Welle geht. Letztere trägt unten Arme mit Schabmessern, durch welche das eingeführte Bicarbonat umgerührt wird, während der Kessel durch ein darunter befindliches Feuer bis auf die erforderliche Temperatur erhitzt wird.

Das in einem dieser beiden Apparate ausgetriebene Gas wird durch eine Luftpumpe in einen Waschapparat gebracht, in welchem alles Ammoniak zurückgehalten wird. Wurde Soda dargestellt, so wird die ausgetriebene Kohlensäure wieder den Absorbern zugeführt. Aus dem Salmiak wird das Ammoniak durch Kalk regenerirt[1]).

W. Weldon in Burstow will den Ammoniaksodaprocess mit dem Leblancprocess vereinigen, indem er eine gesättigte Lösung von Natriumsulfat mit Ammoniak sättigt und dann mit Kohlensäure, während noch festes Natriumsulfat zugesetzt wird.

Nach G. Carey und F. Hurter wird zu gleichem Zweck eine 50 bis 60° warme gesättigte Lösung von Natriumsulfat durch Zusatz einer gewissen Menge Soda von Eisen, Kalk und freier Schwefelsäure befreit. Die filtrirte Lösung lässt man bis auf 38° abkühlen, und behandelt sie dann mit Ammoniak, so dass 24 bis 25 Th. davon auf 100 Th. Sulfat kommen. Die Temperatur der Lösung soll nie unter 32° gehen, weil sonst Natriumsulfat auskrystallisirt, und nicht über 38° steigen, weil sonst der zur Vollendung der Reaction erforderliche Druck unzweckmässig hoch sein müsste. Nun

1) Vgl. G. Lunge: Handbuch der Sodaindustrie S. 634.

wird so viel Kohlensäure eingeführt, dass sich Ammoniumbicarbonat bilden kann. Es ist zweckmässig, Kohlensäure einzuleiten, sobald die Flüssigkeit ammoniakalisch ist, da Natriumsulfat in Lösungen von Ammoniumcarbonat löslicher ist, als in Ammoniaklösung. Sobald sich Ammoniummonocarbonat gebildet hat, ist es zur Vollendung der Reaction erforderlich, die Kohlensäure unter Druck einzuführen. Sobald sich Natriumbicarbonat abscheidet, lässt man die Lösung sich abkühlen. Das Bicarbonat wird gewaschen und durch Pressen von der Mutterlauge befreit. Aus der zurückbleibenden Lösung, welche Ammoniumsulfat, Ammoniumbicarbonat und Natriumsulfat enthält, wird durch geeignete Mittel das Ammoniak wieder gewonnen.

Ob der Vorschlag der Gesellschaft Croix, statt Ammoniak Trimethylamin zur Herstellung von Alkalicarbonaten zu verwenden vortheilhaft ist, erscheint fraglich (J. 1880. 269).

Hasenclever stellt (1880) für 100 Kilogrm. 100proc. Soda folgende Kostenrechnung auf:

Für 1 Tonne	Leblanc		Ammoniaksoda	
Kohlen, gerechnet zu 8 M.	400 Kilogrm.	= 3,20 M.	210 Kilogrm.	= 1,68 M.
Kalkstein „ „ 2	175	= 0,35	166	= 0,33
Salz „ „ 15	150	= 2,25	220	= 3,30
Schwefelkies „ „ 20	110	= 2,20	—	= —
Salpeter „ „ 300	1,5	= 0,45	—	= —
Salmiak „ „ 300	—	= =	5	= 1,50
Löhne		2,00		1,00
		10,45 M.		7,81 M.
Ab 250 Kilogrm. Salzsäure zu 1 M. = 2,50 M.				
„ 15 Schwefel „ 3 = 0,45		2,95		
		7,50 M.		

Hierzu kommen noch auf beiden Seiten Reparaturen, Beleuchtung, Gehalte, Generalunkosten u. dgl. Ohne Rücksicht auf die Verwerthung der Nebenprodukte ist die Ammoniaksoda billiger wie die Leblanc-Soda; auch stellen sich die Anlagekosten und Ausgaben für Reparaturen entschieden günstiger. Die Leblanc'sche Methode gewährt dagegen den Vortheil des grösseren Spielraums im Verkauf, wenn Schwefelsäure und Sulfat besser als Soda, oder Chlorkalk und Schwefel besser als Salzsäure zu verwerthen sind, während solche Zwischenprodukte bei der Ammoniaksoda Fabrikation nicht vorkommen. Die meisten deutschen Fabriken (Grevenberg, Nürnberg, Duisburg) arbeiten mit Steinsalz; steht billige Salzsoole zur Verfügung, so stellt sich die Ammoniaksoda wesentlich günstiger, es sei denn, dass das Brennmaterial an der betreffenden Stelle zu theuer käme.

Die deutsche Sodafabrikation hat in den letzten Jahren einen lebhaften Aufschwung genommen. Die Gesammterzeugung an calcinirter, kaustischer und krystallisirter Soda, welche auf 100 Proc. Natriumcarbonat berechnet, im J. 1877 etwa 42500 Tonnen betrug, ist im J. 1883 auf 115500 Tonnen gestiegen. Hiervon werden heute etwa 56200 Tonnen nach dem alten Leblanc'schen Verfahren hergestellt und etwa 59100 Tonnen nach dem Ammoniakverfahren, während im Jahre 1877 letzteres kaum 20 Procent der Gesammterzeugung ausmachte.

Die Fabrikation von Ammoniaksoda entwickelt sich nicht allein in Deutschland, sondern auch in anderen Ländern mehr und mehr. In Amerika und Russland werden Fabriken nach Solvay's Verfahren gebaut. In Oesterreich betreibt man die Ammoniaksodafabrikation in Szczakowa (Galizien) und hat der Oesterreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig das Solvay'sche Verfahren gegen Ende 1884 in Ebensee bei Gmunden eingeführt. L. Mond erzeugt seit 1875 nach Solvays Verfahren Ammoniaksoda in England und zwar in Northwich und in Sandbach jährlich 52000 Tonnen. In Frankreich errichtete Solvay auf Grund seiner langjährigen Erfahrungen zu Couillet in Belgien im J. 1875 die Fabrik in Dombasle bei Nancy und vergrösserte dieselbe allmählich bis zur jetzigen Jahreslieferung von 50000 Tonnen.

Gelingt es beim Ammoniaksodaprocesse das Chlor bez. die Salzsäure zu gewinnen, so wird die Leblanc' Soda voraussichtlich verdrängt werden.

England lieferte folgende Mengen Soda (Tonnen):

	Ammoniak-soda 48°	Calcinirte Leblanc-Soda 48°	Kaustische Soda 60°	Krystallsoda 21°	Bicarbonat 38°	Gesammtsoda ausgedrückt als 100% Na_2CO_3
1878	10 000	197 992	84 612	170 872	11 756	326 203
1879	18 000	228 209	86 511	185 319	13 083	365 586
1880	26 000	258 893	106 384	192 926	13 539	420 563
1881	34 000	225 087	108 310	203 773	12 853	404 962
1882	42 000	230 213	116 864	180 846	14 115	417 021
1883	52 000	228 034	119 929	188 678	13 609	429 040

3) *Kryolith- und Bauxit-Soda.*

Soda aus Kryolith.

Soda wird auch bei der Verarbeitung des Kryoliths gewonnen, indem man das Mineral durch Erhitzen mit Kalk aufschliesst: $Na_6Al_2F_{12} + 6CaO = 6CaF_2 + Na_6Al_2O_6$.

Letztere Verbindung ist in Wasser löslich und wird durch Kohlensäure zersetzt, wobei sich Thonerde niederschlägt, die auf Alaun verarbeitet wird, und Soda in Lösung bleibt [1]).

4) *Soda aus Natriumnitrat.*

Soda aus Natriumsalpeter.

Bei der Ueberführung des Natriumsalpeters in Kaliumsalpeter mittels Kaliumcarbonat (vergl. S. 174) wird ebenfalls Soda gewonnen.

5) *Soda aus Schwefelnatrium.*

Natriumcarbonat aus Schwefelnatrium und feuchter Kohlensäure.

Leitet man über Schwefelnatrium, wie man es aus Natriumsulfat durch Glühen desselben mit Kokspulver erhält, feuchte Kohlensäure, so bildet sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas Natriumcarbonat:

$$Na_2S + CO_2 + H_2O = H_2S + Na_2CO_3$$

Diese Reaction ist seit 60 bis 80 Jahren zur Darstellung der Soda im Grossen versucht und unzähligemale patentirt worden, ohne dass aus ihr ein Verfahren sich herausgebildet hätte, das als Concurrent des Leblancprocesses zu betrachten gewesen wäre [2]); auch W. Weldon ist es nicht gelungen, die einfache Reaction in eine Fabrikationsmethode überzuführen.

Natriumcarbonat aus Schwefelnatrium, Eisen und Kohlensäure.

Das von Emil Kopp (1854) in den englischen Fabrikbetrieb vorübergehend übertragene Verfahren der Sodafabrikation stützt sich auf eine vom Pater Malherbe (1777) herrührende Reaction, welche bereits 1779 in Javel bei Paris in einer kleinen, unter Alban's Leitung stehenden Fabrik, aber wie es scheint erfolglos, ausgeübt wurde. Das Verfahren bestand ursprünglich darin, dass man Natriumsulfat durch Kohle zu Schwefelnatrium reducirte und letzteres durch Eisen unter Mitwirkung von Sauerstoff und Kohlensäure der Luft entschwefelte. E. Kopp verbesserte diese Methode dadurch, dass er statt des Eisens Eisenoxyd nahm.

In einer grossen Sodafabrik in England (Blythe und Benson in Church bei Manchester), welche 1856 mehrere Tausend Tonnen Soda nach dem E. Kopp'schen Verfahren darstellte, verfuhr man auf folgende Weise: Man schmolz Natriumsulfat, Eisenoxyd und Kohle in einem gewöhnlichen Sodaofen. Es entsteht hierbei neben Kohlensäure und Kohlenoxyd eine Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelnatrium:

$$2Fe_2O_3 + 3Na_2SO_4 + 16C = 2CO_2 + 14CO + Na_6Fe_4S_3.$$

Die rohe eisenhaltige Soda absorbirt aus der Luft Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure und verwandelt sich in Natriumcarbonat und einen unlöslichen Rückstand von natriumhaltigem Schwefeleisen:

1) Im J. 1867 verarbeiteten fünf Fabriken Deutschlands 7500 Tonnen Kryolith auf etwa 5500 Tonnen calcinirte Soda. Die *Pennsylvannia Salt manufacturing Company* verarbeitet in ihrer Fabrik zu Natrona bei Pittsburg jährlich (1876) 18 000 Tonnen Kryolith.

2) R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation 1866 p. 37.

$$Na_6Fe_4S_3 + 2O + 2CO_2 + H_2O = 2Na_2CO_3 + Na_2Fe_4S_3 + H_2O.$$

Das Auslaugen wird mit Wasser bei 30 bis 40° ausgeführt. Der unlösliche Rückstand wird getrocknet und geröstet; das sich hierbei bildende Schwefeldioxyd geht in die Schwefelsäurefabrikation und dient wieder zur Sulfaterzeugung. Aus dem Röstrückstande wird das darin enthaltene Sulfat durch Auslaugen gewonnen und das zurückbleibende Eisenoxyd geht wieder in den Kreislauf der Fabrikation zurück:

$$Na_2Fe_4S_3 + 14O = 2SO_2 + Na_2SO_4 + 2Fe_2O_3.$$

Nach der von E. Kopp gegebenen Erklärung würde das Natriumcarbonat nicht beim Schmelzen, sondern erst beim Zerfallen an der Luft entstehen. Nach A. Stromeyer ist dies jedoch nicht der Fall, es wird im Gegentheile schon beim Schmelzen Natriumcarbonat neben reinem Schwefeleisen-Schwefelnatrium (Na_2S, 2FeS) unter Freiwerden von Kohlensäure gebildet. Nach Stromeyer verläuft der Process nach folgender Gleichung:

$$6Na_2SO_4 + 2Fe_2O_3 + 13C = 4Na_2CO_3 + (3Na_2S . 2FeS) + 9CO_2$$ [1].

6) *Aetznatron.*

Aetznatron. Aetznatron oder Natriumhydrat, NaOH [2]. Seit dem Jahre 1851 wird das Aetznatron entweder in Form höchst concentrirter Lauge, oder häufiger noch als geschmolzenes Natronhydrat in den Sodafabriken dargestellt und unter dem Namen Soda- oder Seifenstein in den Handel gebracht. Sehr häufig noch stellt man nach althergebrachter Weise das Aetznatron durch Behandeln nicht zu concentrirter Lösungen von Rohsoda mit Aetzkalk dar: $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH$. Das hierbei in grosser Menge sich bildende Calciumcarbonat dient im Gemenge mit Gyps zur Herstellung der künstlichen Schreibkreide. Um an Brennmaterial behufs des Abdampfens so verdünnter Flüssigkeiten zu sparen, ahmt man hier und da das von Dale gegebene Beispiel nach, der die verdünnte Natronlösung zum Speisen seines Dampfkessels benutzt und die Lauge darin bis auf das spec. Gewicht von 1,24 bis 1,25 bringt. Hierauf wird die Lauge in gusseisernen Kesseln bis auf 1,9 spec. Gewicht abgedampft, bei welchem Concentrationsgrade sie beim Erkalten erstarrt.

Die Anwendung des Kalkes zur Umwandlung der Soda in Aetznatron ist in einigen Fabriken verlassen, vielmehr stellt man bei der Sodafabrikation sofort Aetznatron an. Dies geschieht dadurch, dass man die Menge Steinkohle, welche man dem Gemisch von Sulfat und Kalkstein (Kreide) zusetzt, etwas vergrössert und die gewonnene Rohsoda sofort mit Wasser von 50° auslaugt. Nachdem man die Lauge sich hat klären lassen, concentrirt man sie rasch bis auf 1,5 spec. Gewicht, wobei sich Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Kochsalz am Boden ausscheiden und die Flüssigkeit eine ziegelrothe Farbe (Rothlauge) annimmt, von einer eigenthümlichen Verbindung von Schwefelnatrium und Schwefeleisen herrührend. Die Lauge wird nachher in grossen gusseisernen Kesseln oder Pfannen erhitzt und, nachdem sie eine hohe Temperatur erreicht hat, nach und nach auf je 100 Kilogrm. zu erzielendes Aetznatron mit 3 bis 4 Kilogrm. Natriumsalpeter versetzt. In dem Verhältnisse als das Wasser entweicht, reagirt der Natriumsalpeter auf das Schwefelnatrium und das immer vorhandene Cyannatrium ein und es findet reichliche Ammoniak- und Stickstoffgasentwickelung statt. Ein Theil dieses Ammoniaks rührt von der Zersetzung der Cyanüre her, ein anderer und zwar grösserer Theil ist eine Folge der Oxydation der Schwefelmetalle, wobei Wasser zersetzt wird und der Wasserstoff die Salpetersäure zu Ammoniak reducirt. Wenn die abgedampfte Masse die Dunkelrothglühhitze erreicht, bemerkt man auf der Oberfläche fein zertheilten Graphit (J. 1880. 307).

Für die Oxydation der Schwefelverbindungen bei der Herstellung von Aetznatron gibt G. Lunge, auf Grund umfassender Versuche (J. 1883. 333) folgenden Rath: Man oxydire zunächst alles Schwefelnatrium durch Luftsauerstoff zu Thiosulfat. Selbst wenn dies nicht billiger zu stehen käme, als Salpeter, so hätte man den Vortheil davon, dass das Eisen der Gefässe dabei weniger angegriffen wird. Das Thiosulfat oxydirt sich durch Luft erst bei höherer Temperatur und nur langsam, indem es erst in Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron zerfällt. Man beschleunigt daher seine Oxydation, indem man Salpeter zusetzt. Es nützt

1) Vergl. J. 1856. 62; 1858. 102; 1869. 179.
2) J. 1879. 324; 1880. 299.

nichts, dies bei Temperaturen zu thun, bei denen das Thiosulfat noch nicht zerfallen ist; eine praktische Regel wäre die, mit dem Salpeterzusatze anzufangen, sobald bei Erhöhung der Temperatur von neuem eine Reaction auf Na_2S eintritt, und dann allmählich kleine Portionen zuzusetzen; dadurch vermeidet man, den Salpeter zu lange in Berührung mit Eisen zu lassen, wodurch der Verlust an ersterem und die Abnutzung der Gefässe verringert wird; auch scheint dies sonst Vortheile darzubieten. Mit dem Salpeterzusatz hört man aber auf, sobald weder Schwefelnatrium noch Thiosulfat mehr vorhanden ist, was bei etwa 300 bis 360⁰ eintreten wird. Unter diesen Umständen wird die günstigste Wirkung, nämlich die Bildung von Ammoniak als Hauptreaction, erzielt werden. Der Theorie nach wäre das ja auch darum viel günstiger, weil man das Ammoniak wieder gewinnen könnte, und man sollte so etwas nie von vornherein als unmöglich hinstellen; doch ist die Hoffnung auf eine ökonomische Lösung dieser Aufgabe nur schwach. Man hätte nun allen Schwefel als Sulfit, ein wenig auch schon als Sulfat. Schon durch Ausschöpfen der Salze wird man einen Theil des Sulfites neben dem Sulfat entfernen können; die Hauptmenge wird man beim Schmelzen oxydiren müssen, besser aber nicht durch Salpeter, der jetzt meist in Stickstoff übergehen würde, sondern durch Einblasen eines Luftstroms.

Nachfolgende Analysen stammen aus einer Fabrik, in welcher man vorher schon durch Luft entschwefelte Sodarohlauge beim Kausticiren mittels eines Luftstromes umrührte. Davon ist I. entschwefelte Rohlauge; scheidet bei 20,5⁰ Krystalle ab, bei 24⁰ klar. Spec. Gew. bei 24⁰: 1,302. Siedp. 120⁰. II. Lauge I verdünnt und kausticirt. Flüssigkeit klar bis auf einen kleinen Rückstand von Eisenoxyd. Spec. Gew. bei 20⁰: 1,1338. Siedp. 110⁰. III. Lauge II auf 28⁰ B. eingedampft vor Zusatz von Salpeter. Klar bis auf einen unbedeutenden graulichen Rückstand; bei 20⁰ spec. Gew. 1,301; Siedp. 120⁰. IV. Lauge III mit Salpeterzusatz eingedampft und geklärt, fertig für den Schmelzkessel. Spec. Gew. bei 18,5⁰: 1,5417; Siedp. 150⁰. V. Salz, welches beim Eindampfen der Lauge III ausgeschöpft wurde. Grauweiss, gleichförmig, in Wasser bis auf 0,1 Proc. Rückstand (wesentlich Eisenoxyd) löslich. VI. Salz, das beim Stehen der Lauge IV in den Klärkästen ausfiel. Hiervon war etwa ein Viertel Flüssigkeit, welche man abgoss; es hinterblieb eine schmutzige, dickbreiige Masse, die gut gemischt wurde:

		Mit Luftstrom kausticirt					
		I. Rohlauge	II. Kaust. Lauge	III. Eingedampft vor Salpeter-Zusatz	IV. Schmelzlauge	V. Ausschöpf-Salze	VI. Klär-Salze
		Gramm im Liter				Gramm im Kilogrm.	
Natronhydrat	NaOH	52,0	102,5	267,1	751,6	261,1	283,9
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	295,4	32,9	77,2	34,1	365,6	241,1
Natriumsulfid	Na_2S	0	0	0	0	0	0
Natriumthiosulfat	$Na_2S_2O_3$	5,7	2,9	7,1	10,6	5,6	6,0
Natriumsulfit	Na_2SO_3	—	—	—	5,6	4,1	71,1
Natriumsulfat	Na_2SO_4	4,5	2,5	6,7	2,5	38,9	92,1
Natriumchlorid	NaCl	3,1	1,4	3,6	10,6	5,2	4,4
Natriumnitrit	$NaNO_2$	—	—	—	4,7	0	0
Unlösliches		—	—	—	—	1,0	6,2
Natriumferrocyanid	Na_4FeCy_6	Spur	Spur	Spur	—	0	0
Wasser und dergl.		941,3	991,6	939,3	722,0	318,5	295,2
	Summe	1302,0	1133,8	1301,0	1541,7	1000,0	1000,0

Gehalt von Aetznatronlaugen nach dem spec. Gewicht bei 15°.

Spec. Gew.	Baumé	Twaddell	Proc. NaO_2	Proc. NaOH	1 Kubikmeter enthält Kilogramm	
					Na_2O	NaOH
1,007	1	1,4	0,47	0,61	4	6
1,029	4	5,8	2,10	2,71	22	28
1,045	6	9,0	3,10	4,00	32	42
1,060	8	12,0	4,10	5,29	43	56
1,075	10	15,0	5,08	6,55	55	70
1,091	12	18,2	6,20	8,00	68	87
1,108	14	21,6	7,30	9,42	81	104
1,125	16	25,0	8,50	10,97	96	123
1,142	18	28,4	9,80	12,64	112	144
1,162	20	32,4	11,14	14,37	129	167
1,180	22	36,0	12,33	15,91	146	188
1,200	24	40,0	13,70	17,67	164	212
1,220	26	44,0	15,18	19,58	185	239
1,241	28	48,2	16,76	21,42	208	266
1,263	30	52,6	18,35	23,67	232	299
1,285	32	57,0	20,00	25,80	257	332
1,308	34	61,6	21,55	27,80	282	364
1,332	36	66,4	23,20	29,93	309	399
1,357	38	71,4	25,17	32,47	342	441
1,383	40	76,6	27,10	34,96	375	483
1,410	42	82,0	29,05	37,47	410	528
1,438	44	87,6	31,00	39,99	446	575
1,468	46	93,6	33,20	42,83	487	629
1,498	48	99,6	35,70	46,15	535	691
1,530	50	106,0	38,00	49,02	581	750

In England (1875) dargestelltes Aetznatron enthielt nach G. E. Davis

	sogen. 60 Proc.	70 Proc.
Natriumhydrat . . .	75,246	89,600
„ carbonat . .	2,536	2,481
„ chlorid . . .	17,400	3,919
„ sulfat . . .	4,398	3,419
„ sulfit	0,027	0,025
„ silicat . . .	0,297	0,304
„ aluminat . .	Spur	Spur
	99,904	99,748

Das Aetznatron findet seine Hauptanwendung in der Seifenfabrikation, in der Verarbeitung und Reinigung der Produkte der trocknen Destillation der Braunkohle, des Torfes u. dgl. zum Zwecke der Darstellung von Paraffin, Solaröl und Carbolsäure, zum Reinigen des Petroleums, zur Bereitung des Natronwasserglases und in neuerer Zeit in sehr bedeutender Menge zur Erzeugung der Holzcellulose für die Papierfabriken und der Fabrikation des Alizarins, des Resorcins u. dergl.

Natriumbicarbonat. Das Natriumbicarbonat (zweifach-kohlensaures Natron) $NaHCO_3$ wird dargestellt [1]), indem man gewaschenes Kohlensäuregas durch eine Auflösung von Natriumcarbonat leitet. War die Lösung concentrirt, so scheidet sich das Bicarbonat als krystallinisches Pulver aus, war sie verdünnt, so erhält man grosse Krystalle. Da das Kohlensäuregas jedoch nur langsam von der Lösung absorbirt wird, so ist es vortheilhafter, die Kohlensäure auf das krystallisirte oder zum Theil verwitterte

1) J. 1883. 315; 1884. 331.

Natriumcarbonat einwirken zu lassen. Man nimmt ein inniges Gemenge von 1 Th. krystallisirtem Natriumcarbonat mit 4 Th. verwittertem Salz oder auch ein Gemenge beider Salze zu gleichen Gewichtstheilen und bewirkt die Sättigung dieses Gemenges durch Gährungskohlensäure oder am häufigsten durch beim Brennen von Kalk erhaltene Kohlensäure. Bei der Bereitung von sogenanntem Wassergas (s. d.) kann man die Reinigung des Gases von der Kohlensäure mit der Bereitung von Bicarbonat verbinden. Wo Kohlensäure der Erde entströmt, ist die Bereitung dieses Salzes sehr vereinfacht.

Die der Herstellung von Natriumbicarbonat aus dem als Krystallsoda bekannten Dekahydrate des Natriummonocarbonates anhaftenden Mängel bestimmten Carey, hierfür das Monohydrat zu verwenden. H. Gaskell und F. Hurter in Widnes gehen noch weiter, indem sie das wasserfreie neutrale kohlensaure Natrium durch gleichzeitige Behandlung von Wasserdampf und Kohlensäure in Bicarbonat überführen.

Das Natriumbicarbonat krystallisirt in monoklinischen Tafeln, reagirt schwach alkalisch und verliert schon bei 70°, so wie beim Kochen seiner Lösung Kohlensäure und geht in Monocarbonat über. An trockener Luft verwandelt es sich nach und nach in Sesquicarbonat. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 6,0 Th., und bei 15° 8,85 Th. Natriumbicarbonat. Man benutzt es zur Entwickelung von Kohlensäure bei der Herstellung von moussirenden Getränken, bei der Bereitung von Brot ohne Gährung (mit Salzsäure oder mit saurem Calciumphosphat), zum Fällen der Thonerde aus der Natrium-Aluminat-Lösung (in der Kryolith- und Bauxit-Industrie), so wie zur Bereitung eines Bades zum Vergolden und Verplatiniren. Endlich ist es in neuerer Zeit zum Entschälen der Seide und zum Reinigen der Wolle vorgeschlagen worden. Es soll die Seide und die Wolle weit weniger angreifen als Seife und Ammoniak.

Jodgewinnung.

Gewinnung des Jod. Das Jod wurde 1811 von dem Seifenfabrikanten Courtois in Paris in der aus Varech erhaltenen Lauge entdeckt und von Gay-Lussac untersucht. Die erste Jodfabrik wurde 1824 von Tissier in Cherbourg angelegt. Es findet sich im Meerwasser (S. 166) und wandert von da in die Seealgen oder Tange, durch deren Verarbeitung der grösste Theil des in der Industrie verwendeten Jodes dargestellt wird. Auch in dem rohen Perusalpeter kommt das Jod in grosser Menge vor; in geringen Mengen findet es sich in einigen Salzsoolen, so in derjenigen der Saline Sulza (Sachsen-Weimar). Das Vorkommen des Jodes im Mineralreiche in den Phosphoriten von Amberg in Bayern und von Diez (an der Lahn) in dem Regierungsbezirke Wiesbaden, so wie in den französischen Departements *du Lot* und *de Tarn et Garonne* kann möglicherweise für die Jodgewinnung mit der Zeit eine gewisse Bedeutung erlangen [1]).

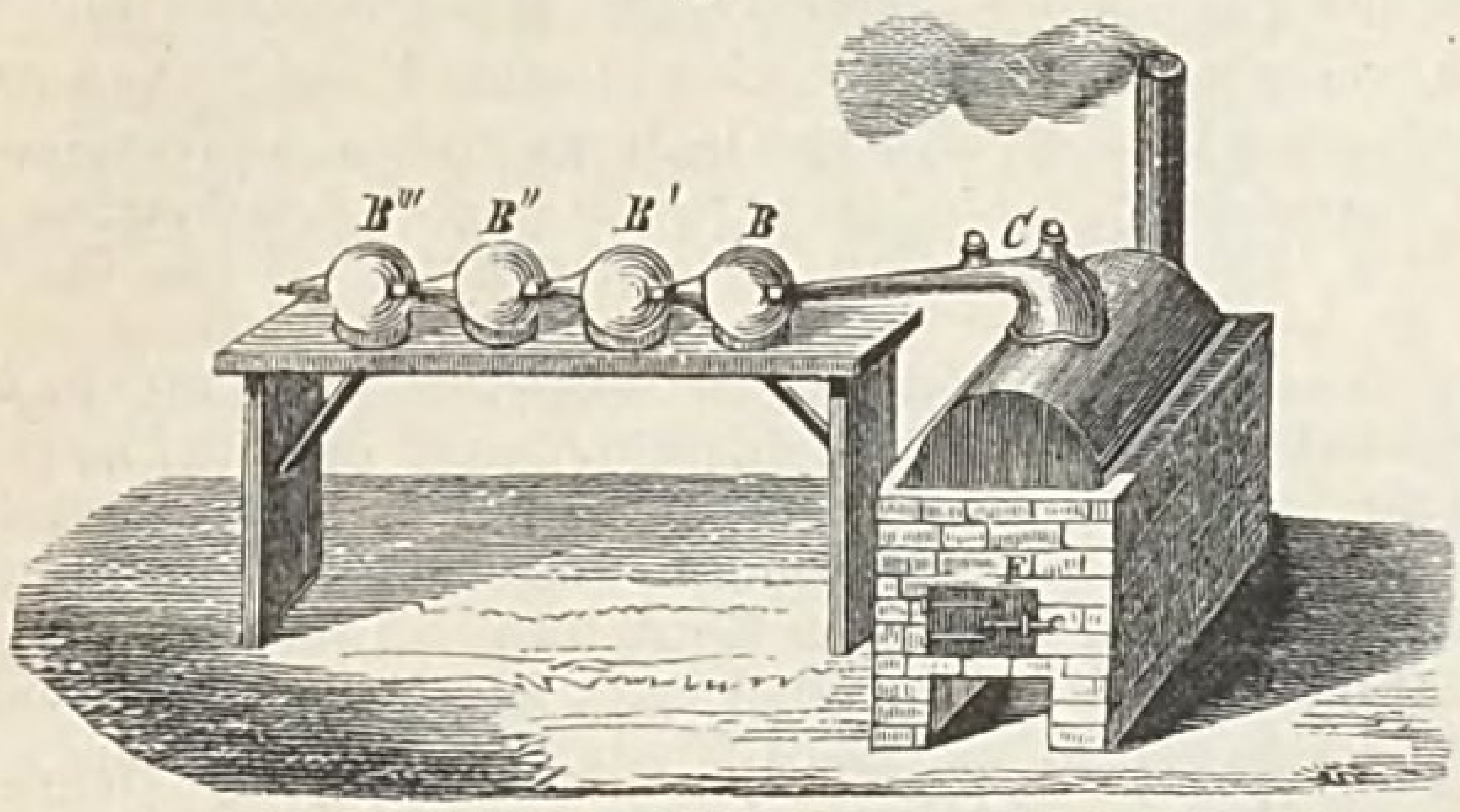
Der Hauptsitz der Jodfabrikation ist Glasgow in Schottland, wo 12 Fabriken sich befinden, ausserdem sind zwei Fabriken in Irland und 10 bis 12 im Departement Finistère in Frankreich. In Asturien (Spanien) legt man gegenwärtig Jodfabriken an. In Südamerika stellt man in einer Anzahl Fabriken (theils in der Provinz Tarapaca in Peru, theils in Autofagasta im Staate Bolivia liegend) Jod aus den Mutterlaugen der Salpeterfabriken in sehr bedeutender Menge dar.

Aus Kelp. Zum Zweck der Jodgewinnung werden die Seealgen, namentlich *Laminaria Cloustoni*, *L. flexicaulis* und *L. saccharina*, ferner *Fucus nodosus* und *F. serratus*, *Digitatus stenolobus*

1) Fr. Kuhlmann in Lille stellt bereits bei der Fabrikation von Superphosphat aus französischen Phosphoriten Jod als Nebenprodukt dar. Wie Fr. Sandberger (1873) nachgewiesen hat, stammt der Phosphorit (oder Staffelit) von der Lahn aus dem Apatit der Diabase; in diesen Phosphoriten concentrirt sich auch das im ursprünglichen Gesteine nicht nachweisbare Jod. Nach Thiercelin (1874) enthalten die Phosphorite auf 1000 Kilogrm. 500 Grm. Jod.

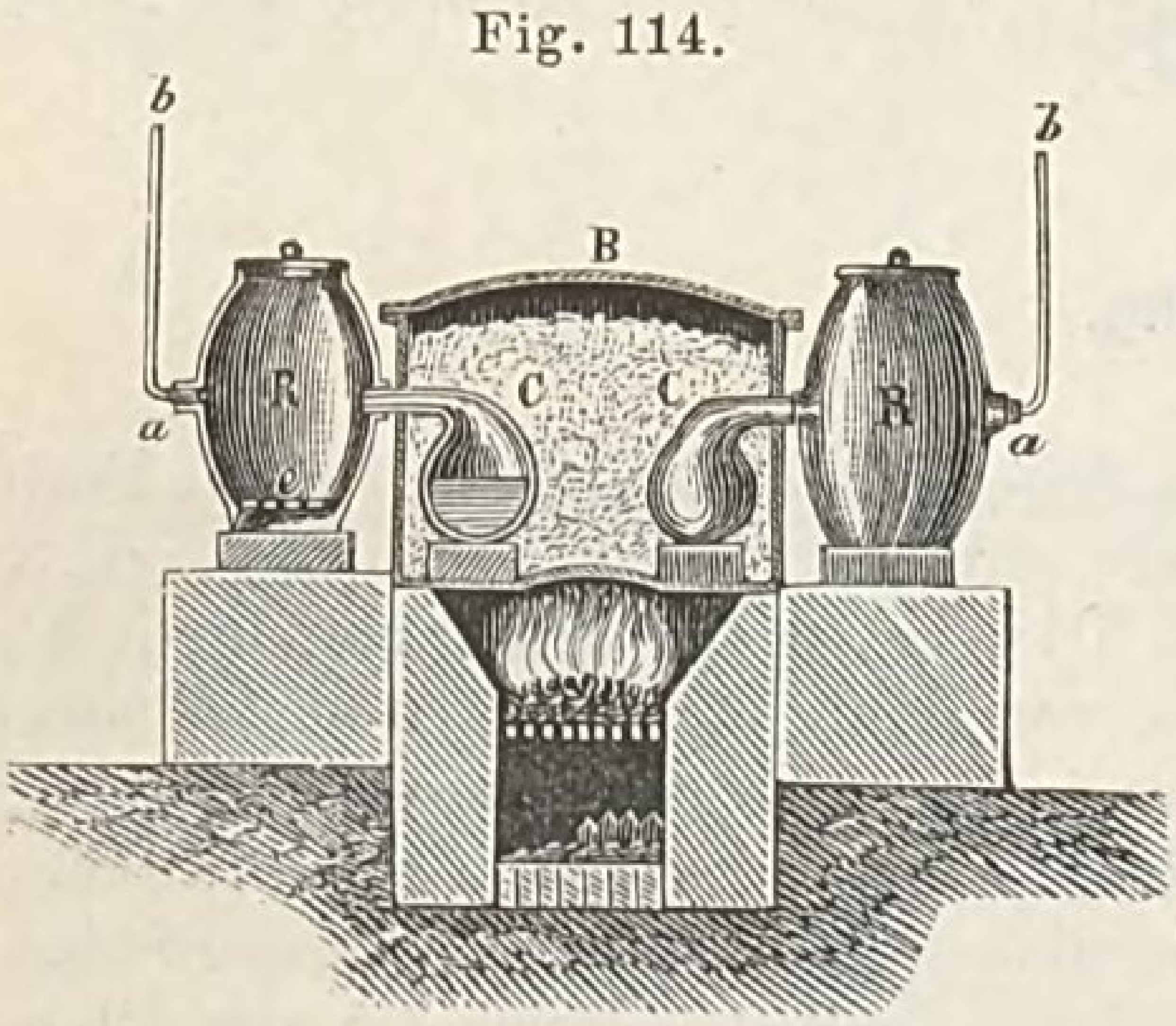
u. s. w. eingeäschert und die erhaltene Asche (Kelp oder Varech) in folgender Weise behandelt: Man laugt den in kleine Stücke zerschlagenen Kelp mit Wasser aus, wobei sich 60 bis 70 Proc. lösen und 30 bis 40 Proc. Kelpabfall bleiben. Die Lauge von 1,18 bis 1,20 spec. Gew. enthält Chloralkalien, Alkalisulfate und -carbonate, Jodmagnesium, Jodnatrium, Jodkalium, Schwefelkalium und thioschwefelsaure Alkalien. Durch Eindampfen und Abkühlen der Lauge erhält man nach und nach daraus Kaliumsulfat, Chlorkalium und Kochsalz. Die Mutterlauge davon wird in offenen flachen Gefässen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei unter heftiger Entwickelung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ein dicker Schaum von Schwefel sich bildet, der abgeschöpft, getrocknet und in den Handel gebracht wird. Nachdem die Gase entwichen sind, setzt man zu der Flüssigkeit noch mehr Schwefelsäure und eine entsprechende Menge Braunstein und bringt die Mischung in ein grosses bleiernes Destillirgefäss *C* (Fig. 113), wobei sich Jod entwickelt, welches in den Thonvorlagen *B* als eine feste krystallinische Masse sich absetzt. In der grossen Jodfabrik von Paterson in Glasgow wendet man zum Destilliren des Jods einen gusseisernen halbkugelförmigen Kessel von etwa 1,3 Meter Durchmesser an, auf welchem sich ein bleierner Deckel mit zwei Helmen von Steinzeug befindet, welche letztere die Joddämpfe in zwei Systeme von thönernen Vorlagen führen.

Fig. 113.



In Cherbourg gewinnt man das Jod aus der Lauge einfach durch Einleiten von Chlorgas: $MgJ_2 + Cl_2 = MgCl_2 + J_2$. Einer neueren Methode zufolge destillirt man die Jodkalimetalle behufs ihrer Ausscheidung des Jods mit Eisenchloridlösung, wobei alles Jod übergeht: $2NaJ + Fe_2Cl_6 = 2J + 2NaCl + 2FeCl_2$. Das Jod ist in Wasser sehr wenig löslich und fällt als schwarzes Pulver zu Boden. Bei der Ausscheidung durch Chlor muss genau die zur Zersetzung des Jodmagnesiums nothwendige Menge Chlor angewendet werden; war die Menge des Chlors zu gering, so scheidet sich kein Jod aus; im entgegengesetzten Falle bildet sich Chlorjod. Besser geschieht die Abscheidung des Jods durch Kaliumchlorat. Das abgeschiedene Jod wird von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt, zum Abtropfen in ein thönernes, mit Löchern versehenes Gefäss gebracht und auf Fliesspappe ausgebreitet vollends getrocknet. Bei allen diesen Operationen muss die Anwendung von Metall vermieden werden. Das so erhaltene Jod wird durch Sublimation gereinigt. Zu dieser Operation dienen die in nebenstehender Figur (Fig. 114) gezeichneten steinernen Retorten *C*, welche sich in dem Sandbade *B* befinden. In eine jede dieser Retorten bringt man ungefähr 20 Kilogrm. Jod, umschüttet sie vollständig mit Sand, damit sich kein Jod an dem oberen Theile condensire und den Retortenhals verstopfe. Der Retortenhals führt in die Vorlagen *R*, in welchen sich das Jod krystallinisch ansetzt. Die zur Seite der Vorlagen befindlichen Röhren *ab* leiten die bei der Supplimation sich entwickelnden Wasserdämpfe ab. 1 Tonne Kelp gibt 4,07 Kilogrm. Jod.

Fig. 114.



Nach E. Allary und J. Pellieux werden die nach Abscheidung des Chlorkaliums und schwefelsauren Kaliums erhaltenen Varechmutterlaugen eingedampft und zur Oxydation der Schwefelverbindungen geröstet. Der Rückstand wird ausgelaugt, die Lösung eingedampft, gepulvert und mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wird abdestillirt, der aus Jodkalium und Jodnatrium bestehende Rückstand in gesättigter Lösung mit einer, dem Gehalt an Jodnatrium entsprechenden Menge kohlensauren Kaliums versetzt und Kohlensäure eingeleitet. Nach der Gleichung: $K_2CO_3 + 2NaJ = 2KJ + Na_2CO_3$ bildet sich Jodkalium und kohlensaures Natrium, welches durch die Kohlensäure in Bicarbonat übergeführt wird und sich ausscheidet. Die zurückbleibende Lösung von Jodkalium wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Abscheidung der geringen Menge Chlornatrium aus Alkohol umkrystallisirt (J. 1881. 297).

Verfahren der Jodgewinnung nach Stanford und Moride aus der Tangkohle. Nach der von E. C. Stanford 1862 vorgeschlagenen Methode der Jodgewinnung, die in der *British Seaweed Company* in Dalmuir bei Glasgow in grossem Maassstabe ausgeübt wird, werden die Tange nicht eingeäschert, sondern einer Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen unterworfen, wodurch der Verflüchtigung des Jodes vorgebeugt wird und die bei der Destillation sich bildenden flüssigen Kohlenwasserstoffe, theerartigen Produkte und brennbaren Gase mit verwerthet werden können. Die so erhaltene Tangkohle wird nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen und die Lösung der Salze in bekannter Weise auf Jod, Chlorkalium u. s. w. verarbeitet. Die flüchtigen Produkte sind Leuchtgas, Essigsäure, Methylalkohol, Ammoniak, Mineralöl und Paraffin, überhaupt wohl zum Theil dieselben Produkte, die bei der Verarbeitung der Rübenmelasse nach dem Verfahren von Vincent (S. 162) zum Vorschein kommen. Da bei der gewöhnlichen Behandlung der Algen durch Regen viel Jod ausgelaugt und weitere Mengen beim Veraschen verflüchtigt werden, so lässt Pellieux die frischen Algen gähren und dann im Schachtofen veraschen (J. 1880. 329).

Gewinnung des Jodes aus dem Perusalpeter. Der rohe südamerikanische Salpeter[1]) aus Peru und Bolivia (welcher nach der von Nöllner ausgesprochenen Ansicht jodhaltigen Seetangen sein Dasein verdankt) enthält 0,059 bis 0,175 Proc. Jod und zwar in Gestalt von Natriumjodat, dann in geringer Menge als Jodnatrium und Jodmagnesium. Die beim Raffiniren des Rohsalpeters oder die bei dessen Umwandlung in Kaliumsalpeter fallenden Mutterlaugen werden auf Jod verarbeitet, indem man in die Lauge Schwefligsäure leitet, bis das ausgeschiedene Jod sich wieder zu lösen beginnt. Neuerdings gibt man der Salpetrigsäure den Vorzug vor der Schwefligsäure. Das abgeschiedene Jod wird wie gewöhnlich getrocknet und durch Sublimation gereinigt. Das in der Flüssigkeit in Form von Jodmetallen noch enthaltene Jod wird mit Hülfe von Chlor ausgefällt. 1 Liter der beim Raffiniren des Perusalpeters sich bildenden Mutterlauge enthält nach den Analysen von G. Langbein 2,3 bis 4,8 Grm. Jod.

In der Fabrik von Peruana, Prov. Tarapaca in Peru, haben die concentrirten Mutterlaugen vom Natronsalpeter im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Natriumnitrat	28
Chlornatrium	11
Natriumsulfat	3
Magnesiumsulfat	3
Natriumjodat	22
Wasser	33
	100

Die Menge der zur Fällung nöthigen Natriumbisulfitlösung richtet sich nach dem Gehalt der Mutterlauge an Jod und führt man eine innige Mischung beider mittels Rührwerk herbei. In Form eines schwarzen Schlammes setzt sich der grösste Theil des ausgefällten Jodes am Grunde des Bottichs ab. Flocken von Jod, welche an die Oberfläche gelangen, werden mit hölzernen Schöpflöffeln entfernt und in Klärbottiche gebracht. Die von Jod zum grössten Theil befreite Mutterlauge wird in einen tiefer liegenden Behälter abgelassen und zunächst auf Nitrat verarbeitet. Die dabei fallende Mutterlauge unterliegt wieder der Verarbeitung auf Jod. In Klärbottichen wird der am Grunde der Fällbottiche abgelagerte Jodschlamm mehrere Male mit reinem Wasser gewaschen, dann wird filtrirt und werden durch Pressen in einer Filterpresse 0,2 Meter dicke Blöcke erzeugt. Dieses Rohjod enthält 80 bis 85 Proc. reines Jod, 5 bis 10 Proc. nicht flüchtige Bestandtheile und 5 bis 10 Proc. Wasser. Aus einer eisernen Retorte, welche mit 8 Vorlagen aus Steingut verbunden ist, wird das rohe Jod destillirt. Jede der Vorlagen hat eine Länge von 0,9 Meter und einen Durchmesser von 0,75 Meter. Die letzte ist mit einem hölzernen Deckel geschlossen, welcher, wie überhaupt alle Fugen der sämmtlichen Vorlagen, mit Thon verkittet ist. Das bei gelindem Feuer destillirte Jod wird in kleine ausgepichte Tonnen verpackt.

In neuerer Zeit bringt man auch das aus den Mutterlaugen mit Hülfe von Natriumbisulfit (oder Ferrosulfat) und Kupfersulfat ausgefällte Jod in Form von Kupferjodür aus Peru in den Handel. Das Kupferjodür wird gewöhnlich auf Jodkalium verarbeitet, indem man es durch

1) J. 1879. 337; 1880. 328; 1882. 382; 1884. 354.

Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoffsäure und Schwefelkupfer zersetzt und erstere mit Kaliumcarbonat neutralisirt.

Den Ertrag der Jodproduktion in den chilenischen Salpeterwerken schätzt man auf jährlich 300 Tonnen; ausgeführt wurden

	1881	1882
ab Iquique . . .	140 Tonnen	206 Tonnen
ab Antofagasta . .	4 „	5 „

Dagegen liefern aus Seetang Schottland und Irland jährlich etwa 130 Tonnen, Frankreich 50 Tonnen Jod.

Eigenschaften und Anwendung des Jod.

Das Jod erscheint als ein schwarzgrauer, krystallinischer, metallglänzender Körper, dem Graphit nicht unähnlich, der sich beim Erhitzen in Dämpfe verwandelt, welche im gesättigten Zustande blau, im verdünnten violet sind. Es schmilzt bei 115° und siedet über 200°. Das Jod löst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, Jodwasserstoffsäure, Jodkalium, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, einer wässerigen Lösung von Schwefligsäure und einer Lösung von thioschwefelsaurem Natrium. Eine Auflösung des Jodes mit Stärke zusammengebracht, färbt letztere violet. Vorgekommene Verfälschung des Jodes mit Kohlenpulver oder Graphit lässt sich durch Behandeln mit Alkohol oder Natriumthiosulfat, in welchem Jod vollkommen löslich sein muss, oder durch Sublimation auffinden. Häufig sucht man das Gewicht des Jodes durch Wasserzusatz zu vermehren. Nach den Angaben von Wanklyn (1872) enthält käufliches Jod ungefähr:

	gutes	geringes
Jod	88,61	76,21
Chlor	0,52	0,88
Asche	0,72	1,11
Wasser . . .	10,15	21,80
	100,00	100,00

Man wendet das Jod in grosser Menge in der Photographie, zur Bereitung des Jodquecksilbers, des Jodkaliums und anderer Jodpräparate an; ferner zur Herstellung gewisser Theerfarben, so z. B. des Jodviolets, Jodgrüns, sowie des blaustichigen Eosins (Tetrajodfluoresceïnnatrium), zur Bereitung des blauen Cyanins, welches aus der Jodverbindung einer aus der flüchtigen Base Lepidin (einem Zersetzungsprodukte des Cinchonins) sich bildenden basischen Verbindung besteht.

Bromgewinnung.

Bromgewinnung.

Das Brom [1]) findet sich in geringer Menge im Meerwasser. 1 Liter desselben enthält etwa 0,06 Grm. Brom (S. 199). Dagegen sind die Mutterlaugen mehrerer Salinen, wie z. B. der zu Schönebeck (bei Magdeburg), der Salinen des Ohiobeckens und des Kanawha, besonders in Mason City, Pomeroy und Parkersburg, nördlich von der Mündung des Kanawha in den Ohio, ferner zu Alleghany und Monongahela in Westpennsylvanien, endlich die Mutterlauge von der Verarbeitung der Stassfurter und Leopoldshaller Kalisalze (insbesondere des Carnallits, Tachhydrits und des Kainits) so reich an Brom, dass die Darstellung desselben daraus lohnend erscheint. Um die Beimengung des Chlors möglichst zu vermeiden, versetzt man die Mutterlauge von 1,32 spec. Gew. mit 0,15 bis 0,35 Proc. Bromgehalt zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, wobei Brom- und Chlorwasserstoffsäure frei werden, um das Gemenge dann auf 120° zu erwärmen und so die flüchtige Chlorwasserstoffsäure von der minder flüchtigen Bromwasserstoffsäure zu trennen, welche in der Flüssigkeit zurückbleibt. Beim Erkalten derselben scheiden sich noch schwefelsaure Salze ab. Die von den Krystallen getrennte saure Flüssigkeit wird mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt. Als Vorlage dienen zwei Woulff'sche Flaschen, von denen die erste leer bleibt, die zweite aber Natronlauge enthält. In der ersten verdichten sich Wasser, etwas Brom, Bromoform, Chlor-

1) Von Balard 1826 entdeckt, wurde dem neuen Element auf den Rath Anglada's der von βρωμος (foetor) abgeleitete Name Brown gegeben.

brom und Bromkohlenstoff, während die Bromdämpfe in die zweite Flasche gehen und sich dort zu Bromnatrium und Natriumbromat lösen. Die Lauge wird zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht (um das Natriumbromat in Bromnatrium zu verwandeln) und mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt, wodurch man reines Brom erhält, welches man am besten unter concentrirter Schwefelsäure auffängt und aufbewahrt.

Nach dem Verfahren von A. Frank[1]) geschieht in Stassfurt die Destillation der Brommutterlauge mit Braunstein und Schwefelsäure in grossen würfelförmigen Steingefässen von 3 Kubikmeter Inhalt aus einem Stück, welche für den Fall des Springens mit Eisenstäben umgürtet sind. In einiger Entfernung von dem Boden ist eine durchlöcherte Platte von demselben Stein eingefügt, auf welcher der Braunstein in nussgrossen Stücken aufgeschichtet wird. Die Steinkufe wird durch eine wuchtige Platte von demselben Material geschlossen, welche mittels eines über eine Rolle geschlungenen Seiles mit Gegengewicht gehoben wird. In dieser Platte sitzt ein dickes Steinzeugrohr für die Einführung von Wasserdampf; sie ist überdies mit einem Mannloch sowie mit einer Oeffnung zum Eingiessen der Bromlauge und der verdünnten Schwefelsäure versehen nd hat ferner eine Oeffnung, durch welche die in Freiheit gesetzten Bromdämpfe entweichen können. Nur wenige Steine eignen sich für die Construktion dieser Destillirgefässe. Als man die Bromfabrikation in Stassfurt begann, hatte man in der That grosse Noth, die rechte Sorte zu finden. Fast alle versuchsweise angewendeten Steine liessen nach einiger Zeit die Chlormanganlösung durchsickern und mussten zur Beseitigung dieses Uebelstandes getheert werden. Allein hierdurch entstand der andere Nachtheil, dass durch Umwandlung der Theerkohlenwasserstoffe in Bromsubstitute erhebliche Mengen von Brom verloren gingen und das Brom selbst verunreinigt wurde. Man schätzt den Verlust für jede neue Theerung auf beiläufig 50 Kilogrm. Brom. Neuerdings hat man in der Nähe der Porta Westphalica einen Stein gefunden, welcher dieser kostspieligen Vorbereitung nicht bedarf und direkt angewendet werden kann.

Die Bromlaugen befinden sich in einem grossen, über den Destillirgefässen gelegenen Behälter, in welchem sie durch eine Dampfspirale vorgewärmt werden können. Der Stand der Lauge wird durch einen Schwimmer angezeigt: an demselben ist ein Seil befestigt, welches sich über eine Rolle schlingt und am anderen Ende ein über eine Skale gleitendes Gewicht trägt, so dass der Arbeiter bei der Beschickung der Destillirgefässe nur den Weg dieses Gewichtes zu beobachten hat. Der Steindeckel schliesst durch sein eigenes Gewicht, kann aber durch aufgelegte Gewichte noch weiter beschwert werden; die Fugen sind überdies mit plastischem Thon verstrichen. Nicht alle Braunsteinsorten taugen für diesen Zweck, mittelhartes Mineral eignet sich am besten. Die übrige Beschickung sowohl mit Bromlauge als auch mit Schwefelsäure erfolgt durch eine der kleinen Oeffnungen in dem Steindeckel, welche unmittelbar nach dem Einfüllen durch einen mit Eisengewichten beschwerten Thonballen geschlossen wird. Sobald der Apparat in geeigneter Weise „verpackt“ ist, lässt man den Wasserdampf einströmen und alsbald entweichen reichliche Mengen von Bromdämpfen durch das in die zweite Oeffnung der Steinplatte eingefügte Bleirohr, welches nach einer von kaltem Wasser umspülten Kühlschlange aus Steinzeug (von Jannasch in Bernburg) führt, in welcher sich das Brom verdichtet. Das untere Ende der Kühlschlange mündet mittels eines gebogenen Glasvorstosses in die mittlere Tubulatur einer grossen dreihalsigen Woulff'schen Flasche, in welcher sich Brom und Bromwasser ansammeln. In die eine seitliche Tubulatur ist ein verschiebbarer Glasheber befestigt, mit Hülfe dessen das Bromwasser in Krüge von Steinzeug entleert werden kann; von der anderen Tubulatur geht ein gebogenes Glasrohr bis auf den Boden eines nach oben sich conisch erweiternden Eisengefässes, welches mit Wasser und Eisenbohrspänen gefüllt ist. Bromdämpfe, welche sich in der Flasche nicht verdichtet haben, werden von dem Eisen gebunden. Das so gebildete unreine und chlorhaltige Eisenbromid wird, ebenso wie das abgehobene Bromwasser bei der nächsten Operation wieder in die Destillirgefässe gegeben.

Bei der Destillation entwickelt sich im Anfang fast nur Brom, gegen Ende der Operation kommt zuerst Chlorbrom und endlich, wenn kein Brom mehr in dem Apparate vorhanden ist, reines Chlor. Diese drei verschiedenen Abschnitte des Processes lassen sich durch die Farbe des Gases in dem Gasvorstosse leicht unterscheiden. In dem regelmässigen Fabrikbetrieb geht man indessen höchstens bis zur beginnenden Entwickelung von Chlorbrom. Eine Operation, welche beiläufig zwei Stunden in Anspruch nimmt, liefert von 2 bis 2,5 Kilogrm. Brom.

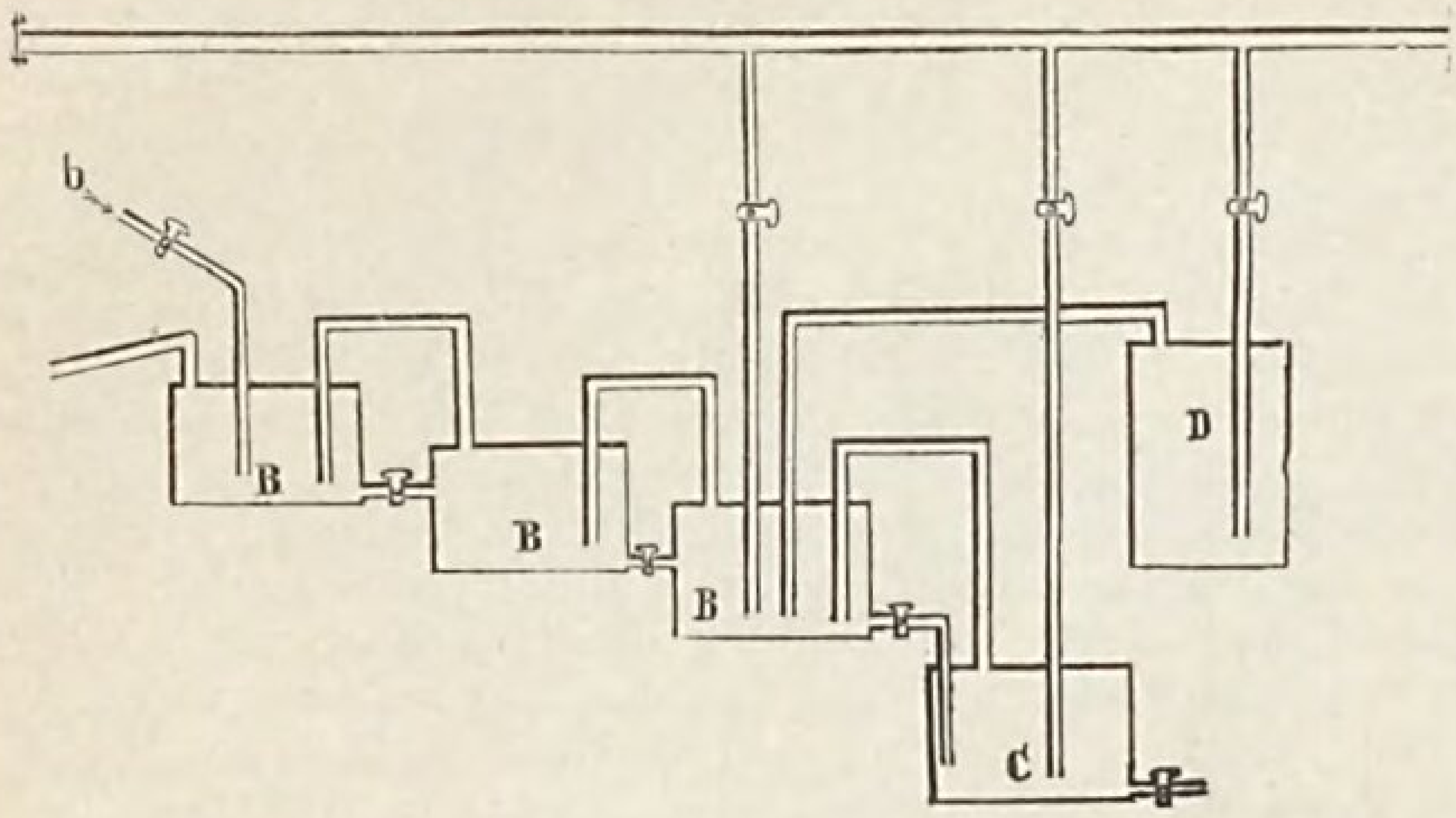
Neues continuirliches Verfahren der Bromgewinnung.

Bei diesem Verfahren der Bromgewinnung müssen nach jeder Operation die Gefässe entleert und die mit den zur Chlorentwicklung dienenden Mangansalzen u. dgl. verunreinigten, noch immer Brom und Chlor enthaltenden Destillationsrückstände abgelassen werden. Anstatt der bisher üblichen, mit bromhaltiger Lauge und

1) Vergl. J. 1871. 292; 1880. 328; 1883. 369.

den Chlor entwickelnden Substanzen beschickten einzelnen Destillationsblasen wendet Ad. Frank neuerdings eine Reihe terrassenförmig oder senkrecht übereinander stehender Destillationsgefässe *B* (Fig. 115) an, welche durch Röhren und Hähne verbunden sind. In das oberste dieser Gefässe tritt die zur Bromgewinnung dienende bromhaltige Lauge durch Rohr *b*, in das unterste *C* dagegen ein Strom von Chlorgas und Wasserdampf, welche in getrennten Generatoren entwickelt entweder durch Einführen des Wasserdampfes in den Chlorgenerator *D*, oder durch Zusammenführen mittels Röhren, oder durch Ansaugung des Chlors mittels des einströmenden Wasserdampfes gemischt und in der bromhaltigen Lauge vertheilt werden. Die in das niedrigstehende Entbindungsgefäss einströmenden Dämpfe von Chlor und Wasserdampf machen nun das Brom aus seinen Verbindungen frei und treiben dasselbe theils als reines Brom, theils als Chlorbrom und gemischt mit etwa noch freiem Chlor in das nächst höherstehende, mit frischerer Lauge angefüllte Destillationsgefäss und so durch die ganze Colonne fort. Dabei dienen sowohl das freie Chlor als das Chlor im Chlorbrom, soweit sie vorhanden, zur Zerlegung der in den Flüssigkeiten enthaltenen Bromverbindungen, und schliesslich entweichen am Ende der Destillationscolonne fast reine Bromdämpfe und Wasserdampf nach der Condensationsvorrichtung. Die Anzahl der in Colonne aufzustellenden Destillations- beziehentlich Entbindungsgefässe hängt von der Grösse derselben beziehentlich von Menge und Bromgehalt der zu verarbeitenden Lauge ab. Sobald das niedrigststehende Bromentbindungsgefäss genügend abgetrieben ist, geht sein Inhalt in ein durch Röhren und Hähne damit verbundenes, tiefer stehendes Kochgefäss (Dechlorirungsgefäss), in welches nur Wasserdämpfe einströmen; diese treiben das in der debromirten Lauge noch gelöste freie Brom und Chlor durch ein Rohr in das unterste Bromentbindungsgefäss, welches nach seiner Entleerung in das Dechlorirungs- beziehentlich Kochgefäss aus dem nächsthöheren Gefäss wieder gefüllt wurde. Das im Kochgefäss ausgetriebene Chlor und Brom kommen so zur vollen Wirkung und Gewinnung, und die das Koch-Dechlorirungsgefäss nach beendigter Auskochung verlassende Mutterlauge ist fast chlorfrei, sowie selbstredend frei von anderen Verunreinigungen, Mangansalzen u. dgl. und zu weiterer technischer Verarbeitung und Verwerthung ebenso geeignet, wie sie frei ist von den belästigenden Eigenschaften der Bromgewinnungsrückstände des bisher üblichen Processes.

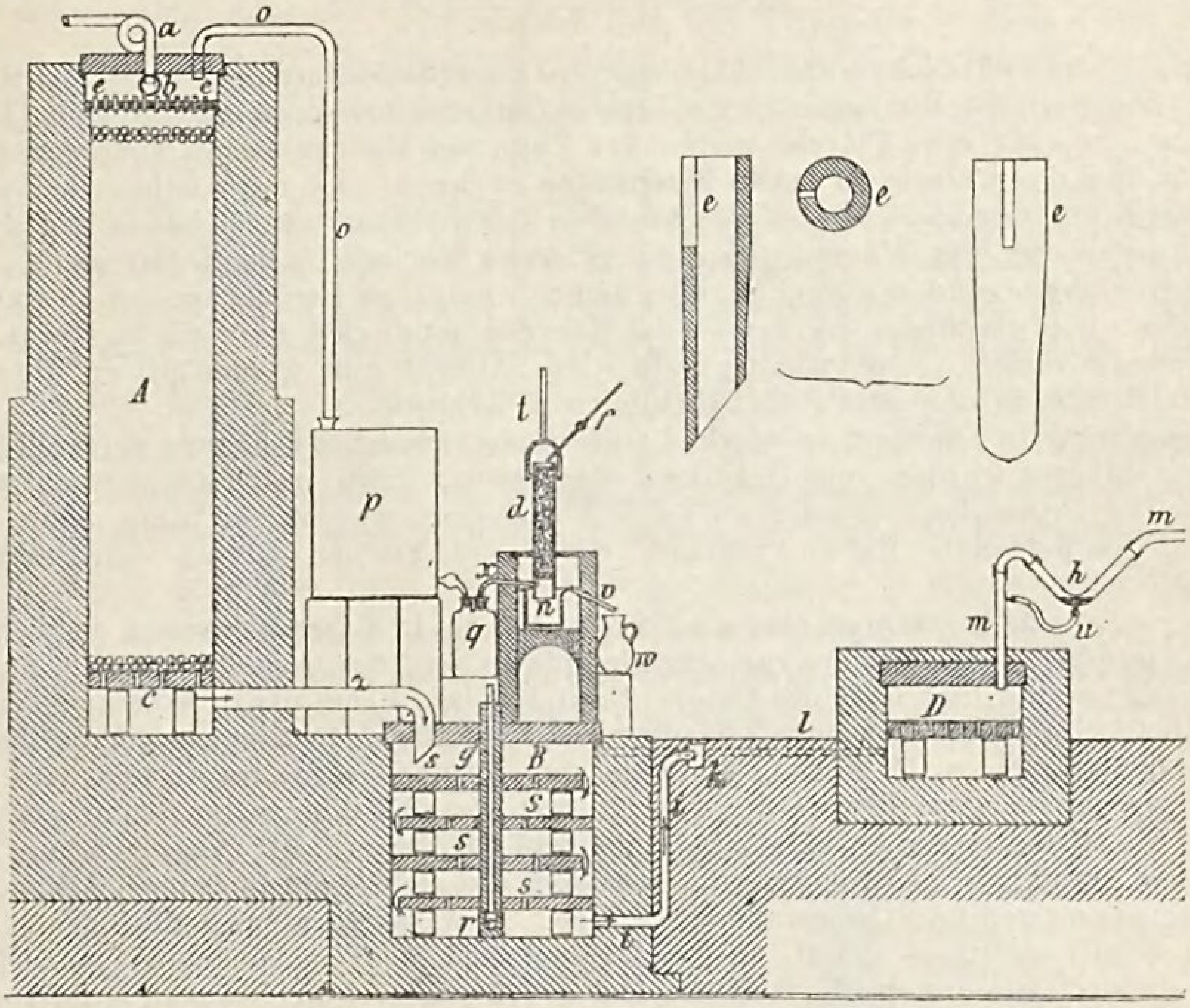
Fig. 115.



Bei dem von den Vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall verwendeten Apparate fliesst die heisse, Brom haltige Lauge durch das mit hydraulischem Verschluss versehene Rohr *a* (Fig. 116 S. 257) zunächst in eine quer durch die ganze Weite des Thurmes *A* reichende Trommel *b* aus Thon oder Sandstein, welche an jeder Seite mit einer Reihe schräg nach unten gerichteter Löcher versehen ist. Unter dieser Trommel befindet sich eine dicht eingekittete, wagrechte Sandsteinplatte *e*, in welcher schwach conisch geformte, unten schräg abgeschnittene, oben mit einem Schlitz versehene Thonröhren (Fig. 117 S. 257) mit der schrägen Spitze nach unten eingekittet sind, während der obere Theil frei und in gleicher Höhe hervorragt. Die Röhren sind so gestellt, dass jeder aus den Oeffnungen der Trommel *b* austretende Flüssigkeitsstrahl in den Raum zwischen zwei Reihen der Röhrchen trifft. Die Lauge vertheilt sich gleichmässig über die Platte, fliesst durch die Schlitze der Röhrchen und von deren Spitzen in feinen Strahlen auf die den Thurm nahezu bis oben anfüllenden Kugeln. Die entwickelten Dämpfe werden durch Rohr *o* der in dem Kühlgefäss *p* stehenden Thonschlange zugeführt und das verflüssigte Brom sammelt sich in der Flasche *q*. In dem Behälter *B* liegen vier an 3 Wänden dicht anschliessende, an der 4. Wand dagegen einen schmalen Schlitz lassende Sandsteinplatten *s* über einander. Die Schlitze befinden sich ab-

wechselnd an zwei gegenüber liegenden Wänden; ausserdem ist jede Platte mit einer Reihe kleiner Löcher versehen. In der Mitte des Apparates steht ein oben mit der Dampfleitung in Verbindung zu setzender, sämmtliche Platten durchdringender, durchbohrter Sandsteinstutzen *g*. Derselbe setzt sich auf einen am Boden liegenden und quer durch den Apparat reichenden, ebenfalls mit Bohrung in der Längsrichtung und ausserdem mit in regelmässigen Entfernungen angeordneten Seitenöffnungen versehenen Sand-

Fig. 116. Fig. 117.



steinstutzen *r* dicht auf. Die durch den Thurm *A* rieselnde Lauge sammelt sich unter dem Siedboden *c*, gelangt von hier durch Rohr *z* in den Apparat *B* und fliesst nun im Zickzack in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung von oben nach unten über sämmtliche Platten, um vom Boden ab durch das aufsteigende Rohr *i* in den Abflusskanal *k* zu gelangen. Der Apparat ist also fortwährend etwa bis zur Spitze des Rohres *z* mit Flüssigkeit angefüllt. Gleichzeitig wird durch Rohr *g* gespannter Wasserdampf zugeleitet, welcher die Lauge beständig im Sieden erhält. Die entwickelten Dämpfe steigen vorzugsweise durch die Löcher der Platten *s* nach oben und zwingen so die Lauge, ihren Weg über die Platten fort durch die Schlitze zu nehmen. Durch den Apparat wird die Lauge von anhängenden geringen Mengen freien Chlores und Bromes vollständig befreit. Die Dämpfe sammeln sich in dem oberen Theile des Apparates, vermischen sich dort mit dem durch das punktirt gezeichnete Rohr *l* aus dem Waschapparate *D* zugeführten Chlorgase, steigen durch das noch genügend freien Querschnitt bietende Rohr *z* in den Thurm *A* zurück und durchstreichen denselben von unten nach oben. In das Gefäss *n* taucht ein mittels Bügel an der Stange *t* drehbar aufgehängtes Thonrohr *d* ein. Oberhalb der Einmündung des Rohres *x* liegt ein durchlöcherter Boden und darauf bis oben hin eine Füllung von Eisenspänen. Diese sind mit einem zweiten Siebboden bedeckt, auf welchen durch Rohr *f* ein schwacher Wasserstrahl geleitet wird. Die nicht im Kühler *p* verdichteten Dämpfe dringen nun von unten in die

durch Wasser berieselten Eisenspäne; alles Chlor und Brom wird absorbirt und die abtropfende Lauge fliesst durch Rohr *v* fortwährend in das Gefäss *w*, während Luft und Wasserdämpfe aus der oberen Oeffnung des Rohres *d* ungehindert entweichen. Zur Erlangung des unbedingt erforderlichen gleichmässigen Chlorstromes ist in die mit dem Chlorentwickler verbundene Rohrleitung *m* ein rechtwinklig gebogenes, an seiner tiefsten Stelle mit einem Tubus versehenes Glasrohr *h* eingeschaltet, so dass die sich während des Betriebes hier angesammelte geringe Menge condensirten Wassers durch den mit der Tubulatur verbundenen Kautschukschlauch *u* in den Waschapparat *D* fliesst.

Rectification des Rohbroms.

Das Rohbrom enthält, wenn es nach dem älteren Verfahren erhalten worden war, wie bereits bemerkt, stets etwas Chlor, selbst wenn man, wie dies in Stassfurt geschieht, die Woulff'sche Flasche gegen das Ende der Operation hin sich etwas erwärmen lässt, um das flüchtige Chlorbrom in die Eisenspäne zu jagen. Es muss daher noch einer Rectification unterworfen werden. Dieses geschieht in Glasretorten von beiläufig 15 Liter Inhalt, deren Hälse in von kaltem Wasser umspülte gläserne Vorlagen eingekittet sind. Eine jede Retorte sitzt in einer besonderen Sandkapelle, damit, wenn eine Retorte springt — und derartige Unfälle können nicht vermieden werden — der Schaden möglichst beschränkt bleibt. Nur eine kleine wässerige Fraktion ist chlorhaltig: sie wird entfernt und wieder mit in die Steinkufen gegeben. Die Rectification nimmt etwa 24 Stunden in Anspruch.

Das Brom wird in Stassfurt in starken Glasflaschen von 2,5 Kilogrm. versendet. Die gut eingeriebenen Stöpsel werden mit Schellack vergossen, dann mit Thonkitt lutirt und mit Pergamentpapier verbunden. 4 oder 12 solcher Flaschen werden in einer Kiste verpackt. Stassfurt und Leopoldshall liefern jährlich etwa 300 Tonnen Brom, Nordamerika etwa 200 Tonnen.

Eigenschaften und Anwendungen des Broms.

Das Brom erscheint als Flüssigkeit, die in Masse betrachtet dunkelrothbraun, in dünnen Schichten hyacinthroth gefärbt ist; der Geruch ist stark und sehr unangenehm und dem des Chlors ähnlich. Das Brom ist in Wasser ziemlich leicht löslich, leichter löslich jedoch in einer Lösung von Bromkalium, in Bromwasserstoffsäure und in Salzsäure (in letzterer bis zu 13 Proc.); die wässerige Lösung ist braunroth und wird im Lichte gleich dem Chlorwasser unter Freiwerden von Sauerstoff und Bildung von Bromwasserstoffsäure zersetzt. 100 Th. Bromwasser enthalten bei 15° 3,226 Th. Brom. Mit Wasser bildet das Brom bei 0° ein festes krystallisirtes Bromhydrat. Das Brom löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelwasserstoff und Bromwasserstoffsäure. In wässeriger Schwefligsäure löst es sich ($SO_2 + H_2O + 2Br = SO_3 + 2BrH$) zu Bromwasserstoffsäure; es siedet bei + 63° und verwandelt sich dadurch in dunkelrothe Dämpfe. Bei — 7,2° erstarrt das Brom zu einer rothbraunen krystallinischen Masse. Gegen Farbstoffe verhält sich das Brom wie das Chlor; organische Substanzen werden von Brom gebräunt. Das Brom wird ähnlich dem Jod (als Bromkalium, Bromammon, Bromkadmium und unterbromigsaures Kali) in der Photographie und als Arzneimittel; ausserdem (in Form von Bromäthyl, Bromamyl und Brommethyl) zur Erzeugung gewisser Theerfarben (z. B. für Hofmann's Blau und früher auch für das aus dem Anthracen dargestellte künstliche Alizarin) verwendet. Seit 1874 findet das Brom zur Bereitung des Eosin's (Tetrabromfluoresceïn) Anwendung. — Als Desinfektionsmittel ist es ebenfalls bedeutungs- und zukunftsvoll. Bei der Darstellung des Ferridcyankaliums lässt sich nach E. Reichardt (1869) das Chlor mit gutem Erfolge durch Brom ersetzen ($2K_4FeCy_6 + Br_2 = 2BrK + K_6Fe_2Cy_{12}$); eben so auch bei der Ueberführung von Kaliummanganat in Permanganat ($2K_2MnO_4 + Br_2 = 2BrK + 2KMnO_4$); in beiden Fällen erhält man Bromkalium als Nebenprodukt. Zinnober, Zinkblende und Kupferkies werden durch Bromwasser zersetzt und gelöst.

Schwefel.

Schwefel.

Der Schwefel, im Vereine mit der Steinkohle, dem Steinsalz und dem Eisen eine der Grundlagen der heutigen chemischen Industrie, findet sich häufig im gediegenen Zustande im Gyps und in den damit in Verbindung stehenden Thon- und Mergellagern, im Flötz- und tertiären Gebirge, selten auf Lagern und Gängen, im krystallinischen Schiefer- und Uebergangsgebirge; ferner auf und in Braun- und Steinkohlenflötzen. Ausserdem kommt er besonders als vulkanisches Sublimationsprodukt vor, so in den Solfataren bei Neapel. In Gängen und Ablagerungen findet er sich am

verbreitetsten auf Sicilien [1]), von wo aus fast ganz Europa mit Schwefel versorgt wird, ferner im Kaukasus, dann in Aegypten an den Küsten des rothen Meeres, namentlich des Golfs von Suez, auf den jonischen Inseln (besonders auf Corfu), am Clear- oder Borax-Lake in Nevada [2]), am Popocatepetl (im mexikanischen Staate Puebla), wo man jährlich über 100 Tonnen Schwefel sammelt und im Schwefeldistrikt von Krisuvik auf Island. In Swoscowice bei Krakau findet sich Schwefel in reichlicher Menge in Mergel eingelagert. Der Schwefel setzt sich auch aus den Schwefelquellen (z. B. dem Aachner Wasser) ab. Der Schwefel kommt ferner mit Metallen verbunden als Schwefelkies (FeS_2 mit 53,3 Proc. Schwefel und nicht selten mit Thallium in dem Pyrit und in dem Markasit oder Vitriolkies), Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Rothgültigerz u. s. w. und mit Sauerstoff als Schwefelsäure in Anhydrit, Gyps, Kieserit, Schwerspath, Cölestin u. s. w. vor.

Gewinnung des Schwefels durch Ausschmelzen und Läutern.

Die Gewinnung des vulkanischen Schwefels geht, je nach der Natur des Rohmaterials und der Reichhaltigkeit desselben, entweder durch Ausschmelzen oder durch Destillation vor sich. Bei reichem Rohstoffe geschieht das Ausschmelzen in gusseisernen Kesseln *B* (Fig. 118), welche durch ein auf dem Roste *A* befindliches Kohlenfeuer gelinde erhitzt werden. Während des Schmelzens wird die Masse mit einem Eisenstocke umgerührt. Nachdem der darin enthaltene Schwefel geschmolzen ist, schöpft man das Gestein mit dem Löffel *C* heraus und giesst den Schwefel zuletzt in eine mit Wasser benetzte Mulde oder in eine Blechpfanne *D*. Nach dem Erkalten wird die Schwefelmasse in Stücke geschlagen und in Fässer verpackt in den Handel gebracht. Das ausgeschöpfte Gestein wird, ebenso wie ärmeres schwefelhaltiges Gestein in Haufen oder in Schachtöfen (Fig. 119) ausgeschmolzen, wobei als Brennstoff ein Theil des Schwefels selbst dient. In dem Gestelle

Fig. 118.

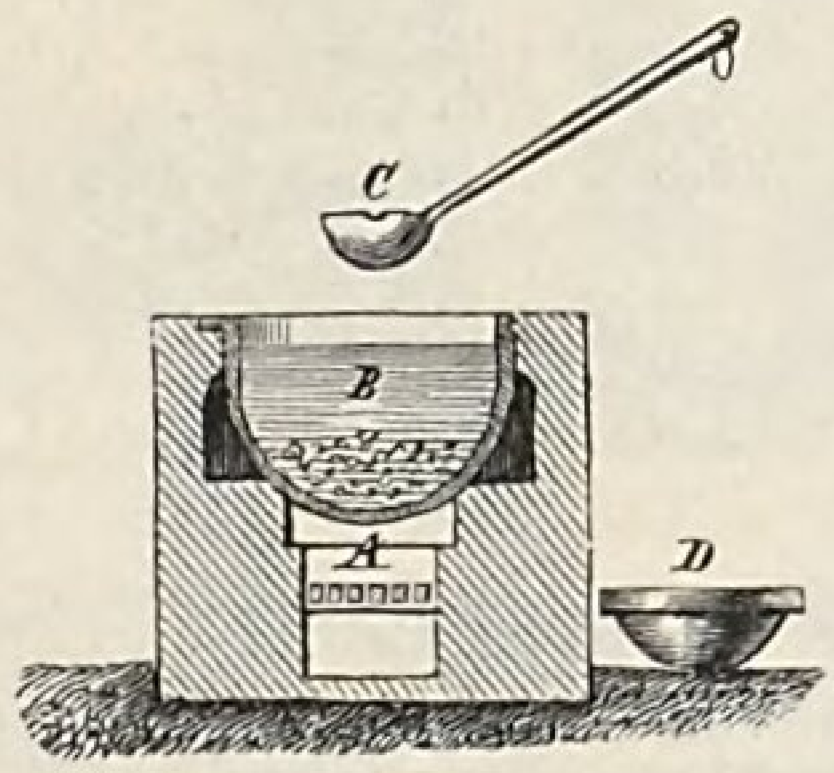
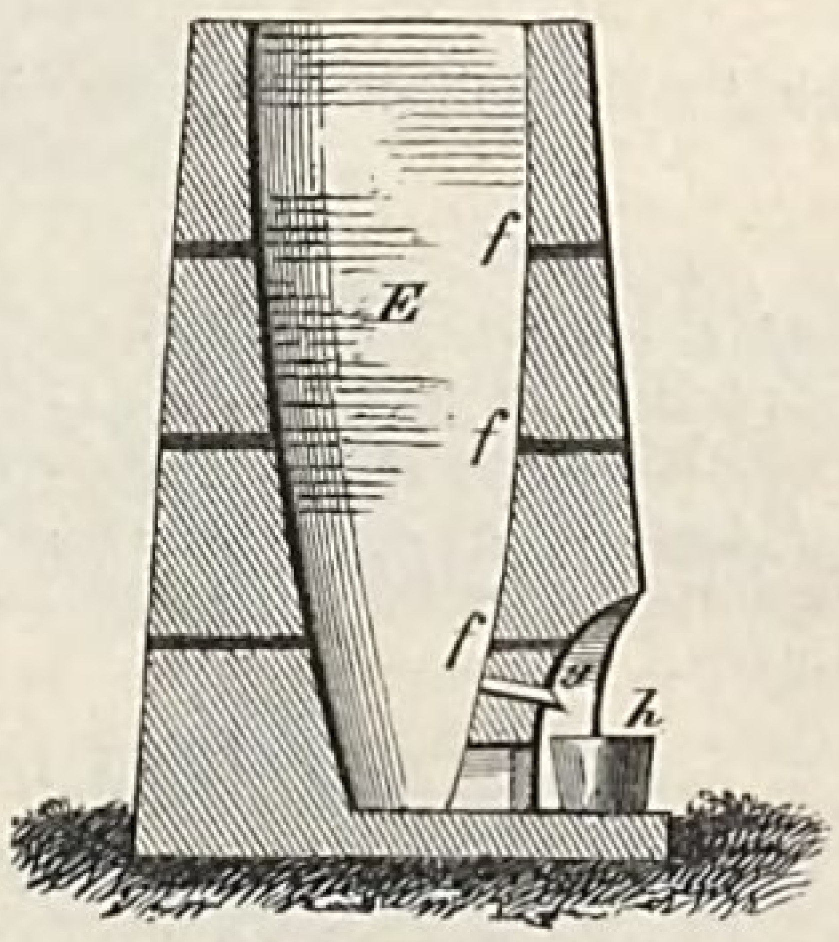


Fig. 119.



dieses Ofens entzündet man eine kleine Menge unreinen Schwefels und füllt nach und nach den Schacht *E* mit groben Bruchstücken des erdigen Schwefels an, die sehr bald an der Oberfläche sich entzünden und den geschmolzenen Schwefel austreten lassen. Die Oeffnungen *f* liefern die zur Verbrennung eines Theiles des Schwefels erforderliche Luft. Der ausgeschmolzene Schwefel, der sich im unteren Theile des

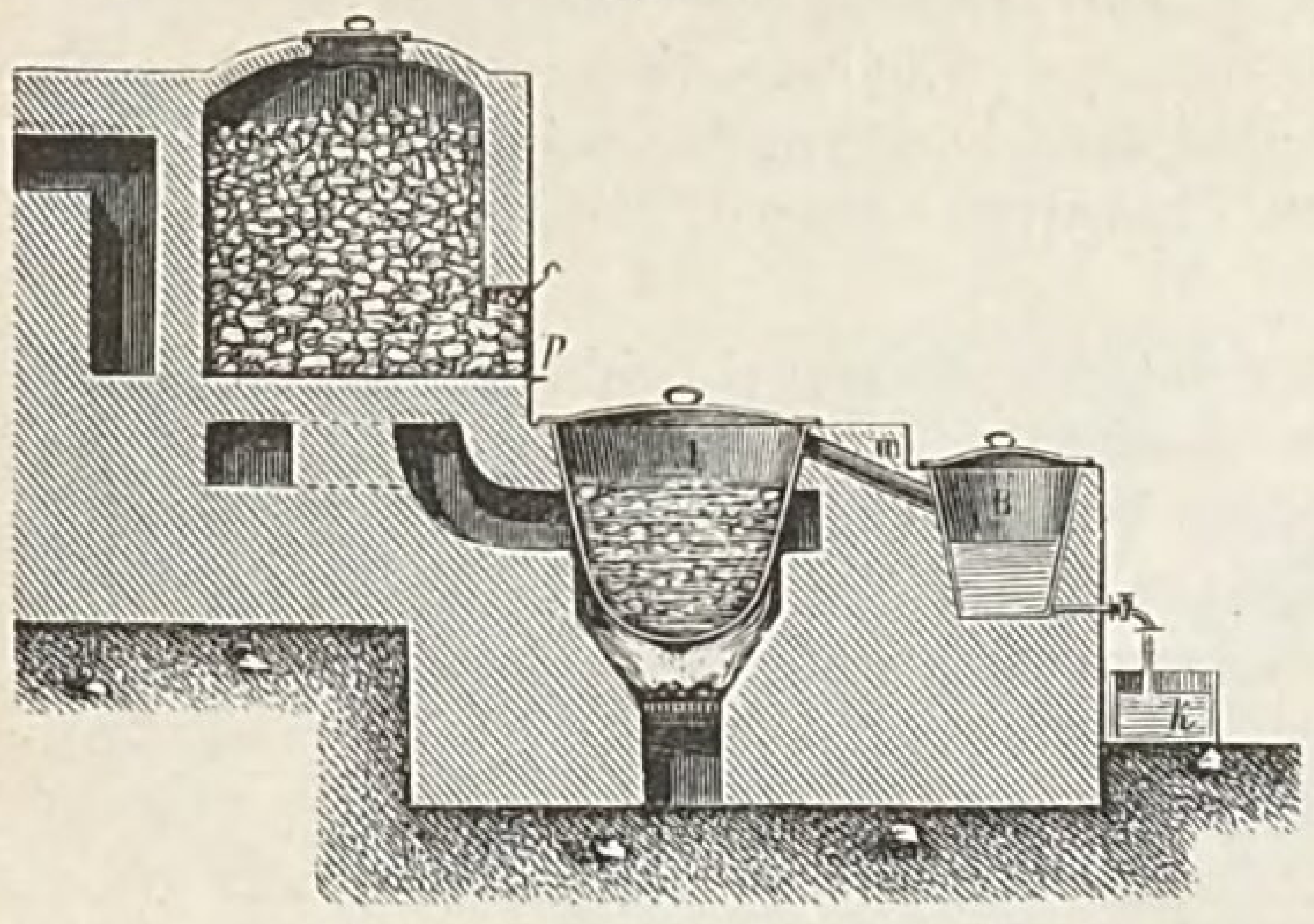
1) Eine ausführliche Schilderung der Schwefelindustrie Siciliens brachte A. Barbaglia in Rom im A. W. Hofmann'schen Berichte über die Chemikalien auf der Wiener Weltausstellung von 1873; Braunschweig 1875 S. 144.

2) Der Nevada-Schwefel kommt nicht in Stangenform, sondern in Holzkisten gegossen von 100 Kilogrm. Gewicht im Handel vor.

Schachtes ansammelt, wird durch den Kanal g in Holz- oder Blechgefässe abgestochen. Besser als in Schachtöfen gelingt das Ausschmelzen des Schwefels in Meilern[1]).

Weit besser als das vorstehende Verfahren ist die Gewinnung des Schwefels durch Destillation, wobei man nicht mehr wie früher irdene Töpfe als Retorte und Vorlage, sondern einen wirklichen Destillirapparat (Fig. 120) anwendet. Ein Kessel A aus Gusseisen wird nach der Füllung mit Rohmaterial mit einem eisernen Deckel geschlossen. Die Art der Heizung und der Weg, welchen die Verbrennungsgase um den Kessel und um den Vorwärmer D zurückzulegen haben, ist aus der Zeichnung ersichtlich. Die Schwefeldämpfe entweichen durch das eiserne Rohr m in den Condensator B, aus welchem der flüssige Schwefel in das Gefäss k läuft. Das vorgewärmte Material wird aus D durch Hinwegnahme eines Schiebers bei p in den mittlerweile entleerten Destillirkessel gebracht.

Fig. 120.



Zur Gewinnung des Schwefels aus den italienischen Erzen empfahl schon Balard (1867) das Erhitzen mit einer Salzlösung. Dubreuil verwendet statt dessen eine Chlorcalciumlösung, ein Verfahren, welches aber bereits 1868 von Ch. Depérais praktisch ausgeführt wurde (J. 1881. 158; 1883. 257; 1884. 265).

Seit einigen Jahren saigert man auch den Schwefel aus seinen Erzen mittelst Wasserdampf von 130° aus, mithin in derselben Weise, wie Schaffner den aus den Sodarückständen regenerirten Rohschwefel reinigt. Nach dem Verfahren von Gerlach erhitzt man die schwefelhaltigen Massen in eisernen oder thönernen Retorten unter gleichzeitiger Anwendung von überhitzten Wasserdämpfen. Das Verfahren bewährt sich nicht (J. 1882. 234). Auch das Ausziehen des Gesteines mit Schwefelkohlenstoff hat nur beschränkte Anwendung gefunden.

Der durch Ausschmelzen erhaltene sicilianische Rohschwefel hatte folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.
Schwefel (in CS_2 löslich)	90,1	96,2	91,3	90,0	88,7
Kohlige Substanz	1,0	0,5	0,7	1,1	1,0
Schwefel (in CS_2 unlöslich)	2,0	—	1,5	2,1	1,7
Kieselsand	2,3	1,5	3,3	2,8	5,5
Kalkstein (bisweilen Cölestin)	4,1	1,8	2,5	3,0	2,8
Verlust	0,5	—	0,7	1,0	0,3

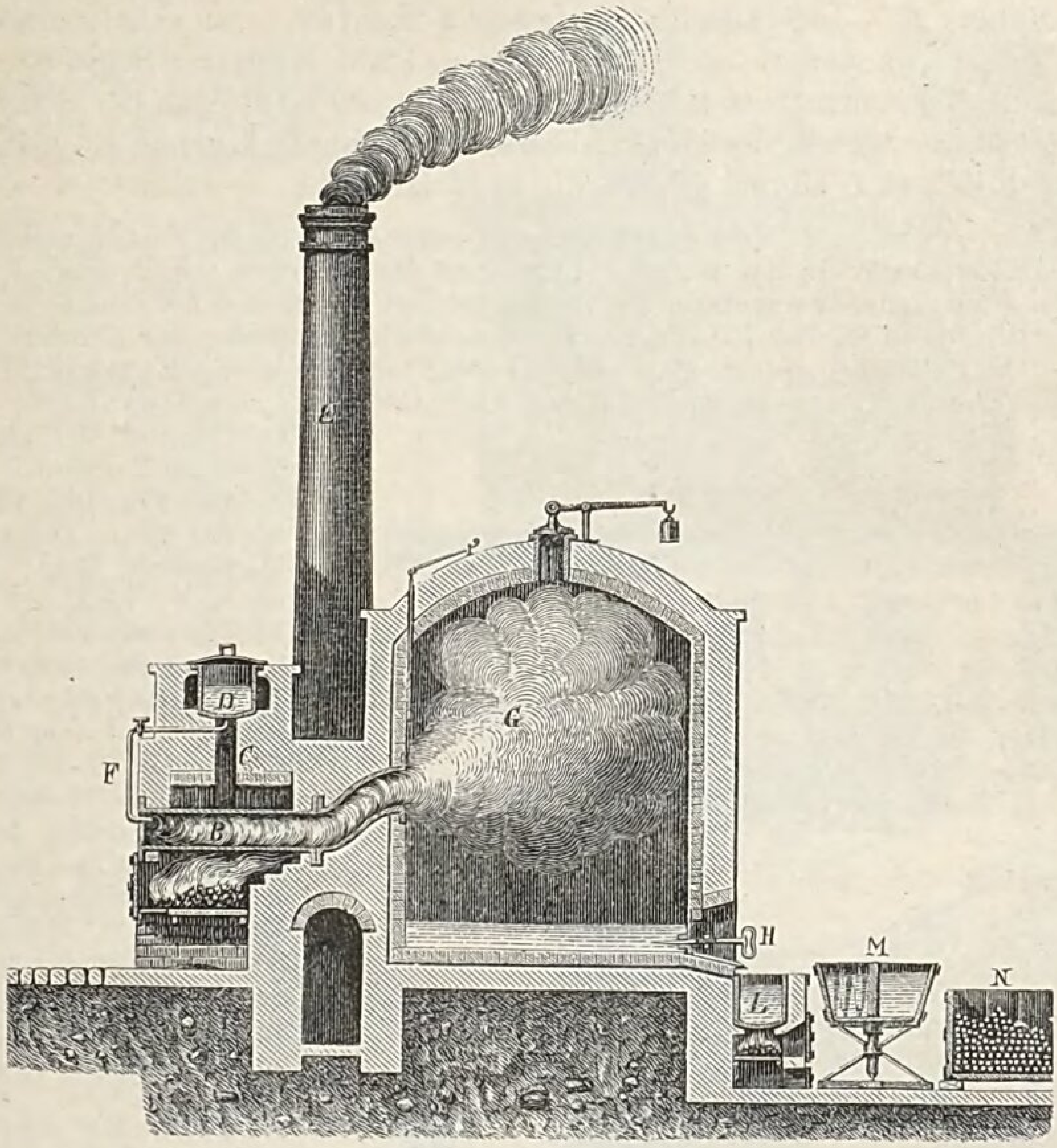
Raffination des Schwefels.

Die unteren Partien der Brote von Rohschwefel enthalten oft bis zu 25 Proc. fremder Stoffe. Um ihn von den erdigen Theilen zu befreien, wird der Rohschwefel der Raffination unterworfen und beliebig entweder in Form von Stangen als Stangenschwefel oder als feines Pulver als Schwefelblumen in den Handel gebracht.

1) In Italien sind gegenwärtig gegen 300 Schwefelbergwerke im Betriebe, und zwar 275 auf Sicilien, 20 in der Romagna, 3 im Neapolitanischen und 2 im ehemaligen Kirchenstaate. Die Gewinnung geschieht fast durchweg auf die primitivste Art durch Ausschmelzen des Schwefelminerals mit brennendem Schwefel, wobei man in Sicilien einen durchschnittlichen Verlust von etwa 50 Proc. des Gesammtschwefels, in der Romagna einen solchen von etwa 43 Proc. erleidet. Andere Gewinnungsarten, wie Anwendung geschlossener eiserner Schmelzcylinder oder überhitzter Wasserdämpfe, haben sich nur auf sehr wenigen Werken Eingang verschaffen können. Die Gesammtproduktion an Schwefel betrug in den letzten Jahren durchschnittlich etwa 400 000 Tonnen.

Raffinirapparat von Lamy. Der zur Raffination des Schwefels dienende, von Michel in Marseille construirte und von Lamy verbesserte Apparat besteht wesentlich aus einem oder aus zwei gusseisernen Cylindern *B* (Fig. 121), welche die Stelle einer Retorte vertreten, und einer grossen Kammer *G*, welche als Vorlage dient. Der erste Cylinder *B* wird durch den darunter befindlichen Feuerraum erhitzt. Die Flamme

Fig. 121.



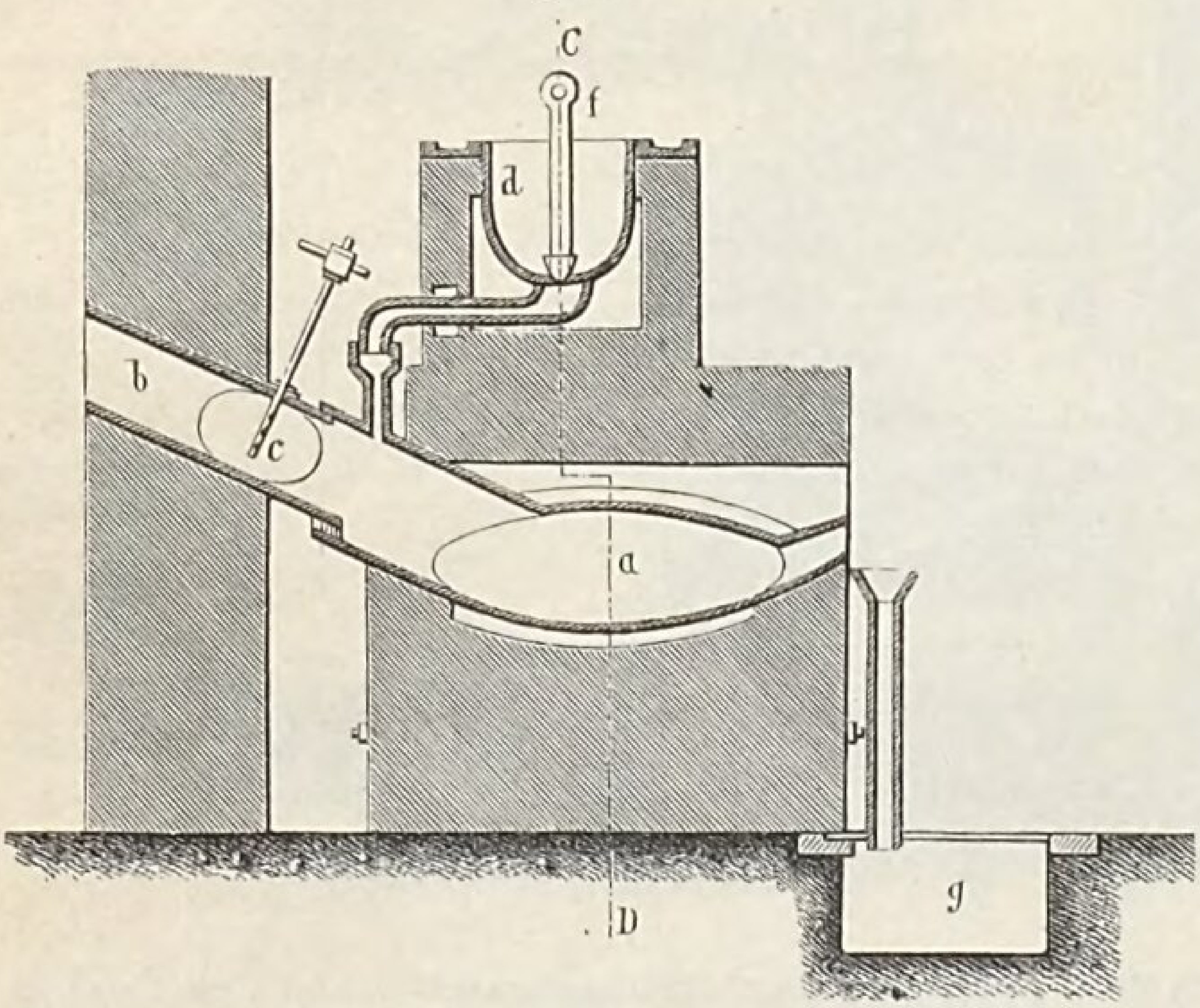
umspielt den Cylinder und entweicht nebst den Verbrennungsgasen durch den Schornstein *E*, nachdem sie vorher durch die Züge *C* einen Theil ihrer Wärme an den Kessel *D* abgegeben hat, in welchem der Schwefel eine vorläufige Reinigung erleidet und durch das Rohr *F* in den Cylinder *B* fliesst. Die Cylinder *B* münden in die gewölbte Schwefelkammer aus Backsteinen. An dem einen Ende der Kammer ist eine (in der Abbildung nicht angegebene) Thüröffnung, welche von Innen durch eine mit Blei überzogene Thür von Eisenblech, von Aussen durch Backsteine geschlossen ist. Am unteren Theile der Kammer ist in einer gusseisernen Platte ein rundes Loch, welches durch eine conische Stange *H* verschlossen oder geöffnet werden kann. Der hier ausfliesende Schwefel läuft in den Kessel *L*, neben welchen ein in Fächer abgetheilter Drehbottich *M* sich befindet, in welchen der Schwefel in Stangenform gebracht wird; die Schwefelstangen werden bei *N* aufgespeichert.

Stangenschwefel. Soll Stangenschwefel dargestellt werden, so verfährt man auf folgende Weise: Man beschickt einen jeden Cylinder mit Rohschwefel, lutirt die Schliessdeckel und

erhitzt den einen Cylinder; sobald die Destillation darin bis zur Hälfte vorgeschritten ist, beginnt man mit dem Erhitzen des zweiten Cylinders. Die Verbrennungsgase aus beiden Herden steigern die Temperatur des Kessels *D* dergestalt, dass der Schwefel schmilzt und sich dadurch reinigt, sowol durch Absetzen der schweren Unreinigkeiten, als auch durch Verdunstung des darin enthaltenen Wassers und Abscheidung leichter Stoffe an der Oberfläche. Sobald die Destillation des ersten Cylinders vorüber ist, beschickt man ihn von Neuem und zwar aus dem Kessel *D* mit Hülfe des Rohres *F*. Jede Destillation dauert 4 Stunden; man erhält mit den beiden Cylindern in 24 Stunden in sechs Operationen 1800 Kilogrm. Schwefel. Da die Temperatur in der Kammer stets über 112° bleibt, so erhält sich der Schwefel darin flüssig. Sobald die Schicht des geschmolzenen Schwefels dick genug ist, zieht man ihn in den kleinen Kessel *L* ab und schöpft ihn in Holzformen.

Schwefelblumen. Will man Schwefelblumen darstellen, so ist das Verfahren das nämliche, nur darf die Temperatur in der Kammer 110° nicht überschreiten, weil sonst der Schwefel schmilzt. Um diese niedere Temperatur zu erhalten, nimmt man in dem Zeitraume von 24 Stunden nur zwei Destillationen zu 150 Kilogrm. vor. Sobald die am Boden der Kammer befindliche Schicht von Schwefelblumen eine gewisse Höhe erreicht hat, öffnet man die erwähnte Thüre und schaufelt die Schwefelblumen heraus. In dem Raffinirapparate von Dujardin erfolgt die Destillation aus einer linsenförmigen Retorte *a* (aus einem Stück), Fig. 122, 123 und 124, die mit einem Ansatz *b*, der im Mauerwerk liegt, verbunden ist und welcher durch die Klappe *c* abgeschlossen werden kann, damit beim Ausräumen der Retorte keine Luft eintreten könne. Auf dem Herde steht ein ovaler Kessel *d*, der von abgehendem Feuer gewärmt wird und durch das Rohr *e*, das mittels des Propfes *f* geschlossen werden kann, mit der Retorte in Verbindung steht. Dieser Kessel fasst 600 Kilogrm. Schwefel, den man, sobald er geschmolzen ist, mit allen Verunreinigungen in die Retorte abfliessen lässt. Ist er nach etwa 4 Sunden verflüchtigt, so schliesst man die Klappe und entleert den Rückstand in das Gefäss *g*. Gewöhnlich werden 6 Operationen in 24 Stunden gemacht und dazu 500 Kilogrm. halbfette Kohle gebraucht. Nach 5 bis 6 Tagen nimmt man das Giessen in Stangenform vor. Zur Destillation von Schwefelblumen werden täglich nur 400 Kilogrm. Rohschwefel abdestillirt. Die Erfahrungen der Fabrik Wyndt-Aerts in Merxem bei Antwerpen, wo ein solcher Ofen sich befindet, beweisen, dass der Gesammtverlust nicht mehr als 2,23 Proc. beträgt und dass die Rückstände völlig schwefelfrei sind. Dies erfolgt bei Anwendung von Rohschwefel, der im Mittel 1,5 Proc. Verunreinigungen enthält, so dass sich der Verlust auf 0,73 Proc. reducirt[1]). In der genannten Fabrik, in welcher dieser Apparat eingeführt ist, werden alljährlich 1500 Tonnen Schwefel destillirt.

Fig. 122.

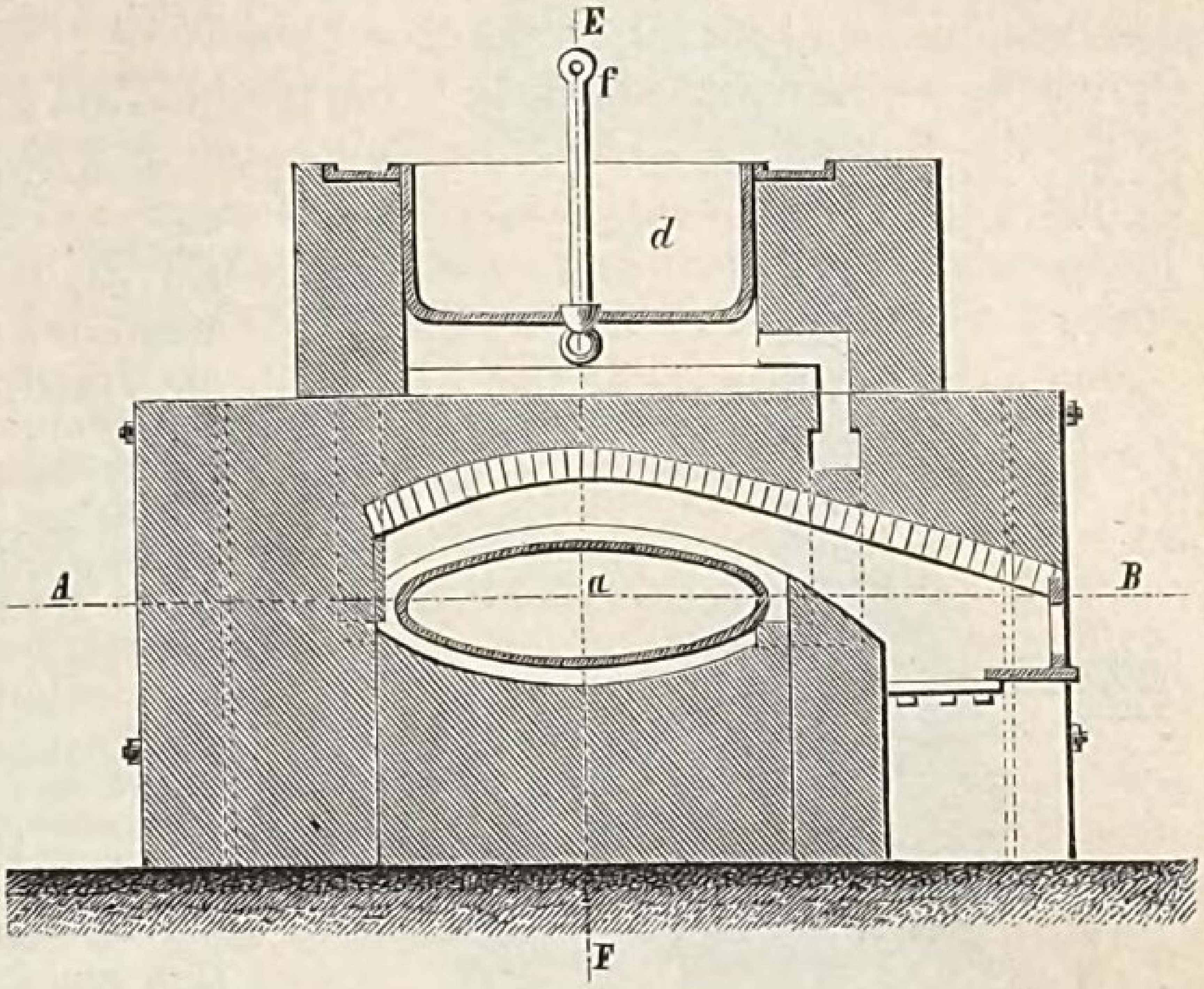


Einfacher noch als der vorstehende belgische Apparat ist ein in deutschen Schwefelraffiniranstalten angewendeter, welcher wesentlich aus zwei etwa 2 Meter von einander entfernten gusseisernen Kesseln von 1 Meter Durchmesser und Höhe, sowie aus einer beide Kessel

1) Vergl. J. 1863. 199; ferner Fr. Boude, Le soufre des raffineries marseillaises, Marseille 1876.

verbindenden Knieröhre besteht. Der eine Kessel steht über einer Rostfeuerung und wird durch einen durch die Knieröhre gehenden Trichter, der fast bis in den flüssigen Schwefel hinabragt, beschickt, während die Rückstände durch eine seitliche Röhre entfernt werden. Die übergetriebenen Schwefeldämpfe condensiren sich in dem zweiten Kessel, der, damit der Schwefel flüssig bleibe, ummauert ist. Aus diesem zweiten Kessel wird der geschmolzene Schwefel durch einen Hahn abgelassen.

Fig. 123.

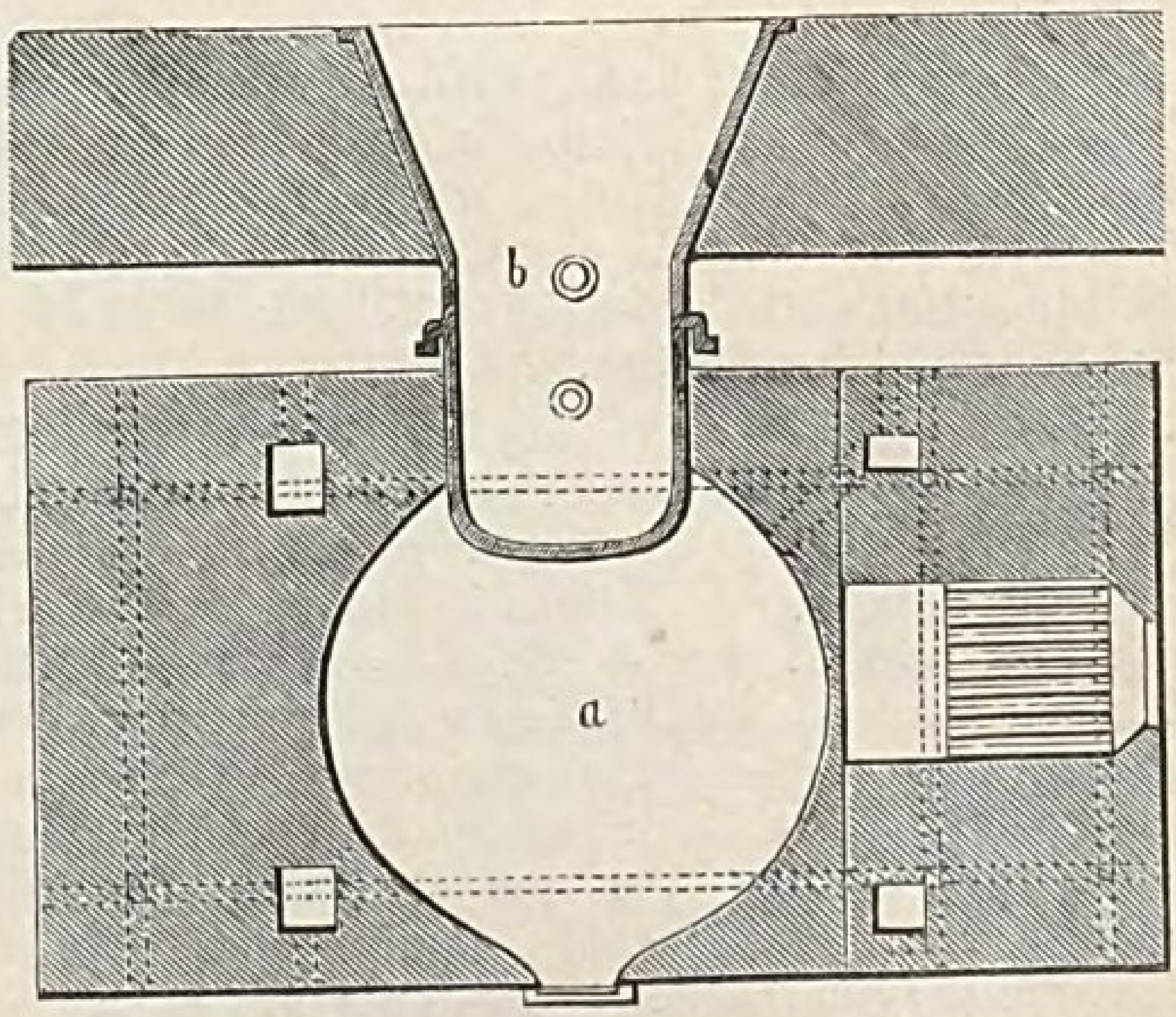


Der grauschwarze Rückstand in den Kesseln führt den Namen Schwefelschlacke. Die im Handel sich findenden Schwefelblumen enthalten stets Schwefligsäure und Schwefelsäure, wovon man sie zum grössten Theile durch Auswaschen mit Wasser befreien kann.

Darstellung des Schwefels durch Destillation von Schwefelkies. Ausser aus vulkanischem Schwefel gewinnt man Schwefel:

1) aus Eisenkies (Pyrit, Schwefelkies) FeS_2. Der Schwefelkies kann 26,65 Th. Schwefel verlieren, ohne dadurch zur Eisenvitrioldarstellung untauglich zu werden. Wollte man jedoch die Hälfte des in dem Schwefelkies enthaltenen Schwefels durch Erhitzen austreiben, so würde eine Temperatur anzuwenden sein, bei welcher das zurückbleibende Einfachschwefeleisen schmelzen, sich in die zur Destillation angewendeten Thoncylinder ziehen und dieselben zerstören würde. Man begnügt sich deshalb, nur 13 bis 14 Proc. Schwefel aus dem Schwefelkies durch Erhitzen abzuscheiden, wobei der Rückstand pulverförmig bleibt und die Destillationsgefässe nicht angreift. Der Schwefelkies enthält stets Arsen. Nach den Analysen von E. Hjelt (1877) enthalten spanische Kiese 0,91 Proc., westfälische 0,3 Proc., norwegische nur Spuren Arsen.

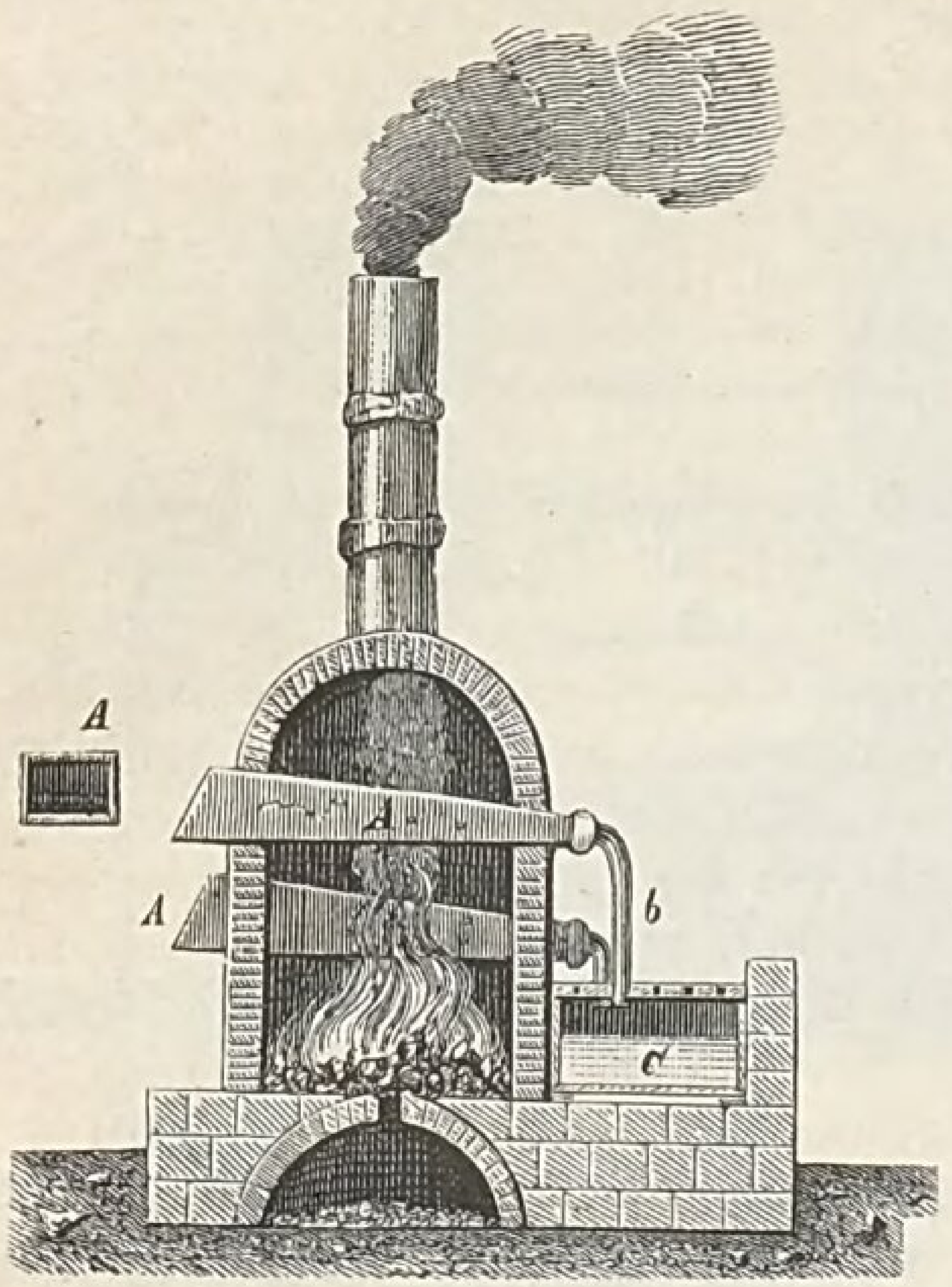
Fig. 124.



Das übliche Verfahren der Darstellung von Schwefel aus Schwefelkies durch Destillation ist folgendes: Man erhitzt den Schwefelkies in konischen Röhren aus feuerfestem Thon *A*, welche, wie Fig. 125 (S. 264) zeigt, geneigt über einer Feuerung liegen. Die untere Oeffnung wird mit einer siebähnlich durchlöcherten Scheibe aus gebranntem Thon verschlossen, welche den Schwefelkies herabzufallen verhindert und doch dem ausgeschmolzenen Schwefel entweder im flüssigen Zustande oder als Schwefeldämpfe Austritt gestattet. An diesem Ende befindet sich eine thönerne Röhre *b*, durch welche der Schwefel in eine mit Wasser versehene Vorlage *C* gelangt. Die conischen Röhren werden mit gröblich gepochtem Schwefelkies beschickt, mit auflutirten Thonplatten verschlossen und dann erhitzt. Der in der Vorlage befindliche Rohschwefel ist von graugrüner Farbe und wird durch Schmelzen zum Theil gereinigt; der so erhaltene Schwefel kommt in Stücken als geschmolzener Schwefel

in den Handel. Um ihn von beigemengtem Schwefelarsen zu befreien, läutert man ihn durch Destillation. Der Rückstand von der Läuterung des Rohschwefels ist der Rossschwefel, welcher in der Thierheilkunde Anwendung findet. Der aus Schwefelkiesen gewonnene Schwefel verdankt seine orangegelbe Farbe häufiger beigemengtem Thallium als dem Arsen. W. Grookes fand in spanischem Pyritschwefel bis zu 0,29 Proc. Thallium.

Fig. 125.



Gewinnung des Schwefels durch Rösten von Kupferkies.

2) durch Rösten von Kupferkies. Es lässt sich der Schwefel aus den Kiesen auch durch Röstung (Kernrösten) gewinnen. Hierbei ist der Schwefel Nebenprodukt bei der Cewinnung des Kupfers; aus kiesigen Kupferzen (gewöhnlich Kupferkies) wurde früher am Unterharz in tropfsteinähnlicher Gestalt der sogenannte Jungfernschwefel gewonnen, indem man den Schwefel aus einer Oeffnung in die Seite des Rösthaufens heraustropfen liess. Gegenwärtig gewinnt man den Schwefel noch durch Rösten von Kupferkiesen zu Agordo (in Venedig), zu Wicklow in Irland und in Mühlbach (Salzburg), wo man im J. 1868 gegen 100 Tonnen Rohschwefel producirte.

Gewinnung des Schwefels als Nebenprodukt der Steinkohlengasfabrikation.

3) Gasschwefel als Nebenprodukt der Steinkohlengasfabrikation. Bei der Reinigung des Steinkohlengases wendet man zum Entschwefeln ein Gemenge von Eisenoxyd mit porösen Körpern (z. B. Sägespäne) an — die sogenannte Laming'sche Mischung — in welcher sich der Schwefel ($Fe_2O_3 + H_2S = 2FeO + H_2O + S$ oder auch nach A. Wagner, nach vorläufiger Bildung von Fe_2S_3, welche Verbindung unter Abscheidung von allem Schwefel in Eisenoxyd übergeht: $Fe_2S_3 + 3O = Fe_2O_3 + 3S$) bis zur Menge von 40 Proc. ansammelt. In der Fabrik von Kunheim in Berlin wird der Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. In andern Fabriken wird die Masse zur Herstellung von Schwefelsäure geröstet.

4) aus den Rückständen von der Fabrikation der Soda und der Potasche (Mineralpotasche). Die beim Auslaugen der nach Leblanc's Process erhaltenen Rohsoda verbleibenden Rückstände, wesentlich aus Calciumsulfuret bestehend, liefern (vergl. Seite 232) namhafte Mengen von regenerirtem Schwefel. Die bei der Fabrikation der Potasche aus dem Kaliumsulfat sich bildenden Rückstände werden gleichfalls (in Kalk bei Cöln und in Stassfurt) auf Schwefel verarbeitet.

Gewinnung des Schwefels durch Reaction von Schwefelwasserstoff auf Schwefligsäure.

5) aus Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff. Dumas machte bereits 1830 die Beobachtung, dass, wenn man $^1/_3$ Schwefelwasserstoffgas verbrennt und die erzeugte Schwefligsäure nebst $^2/_3$ Schwefelwasserstoffgas in eine feucht zu erhaltende Kammer leitet, man fast allen Schwefel erhalten könne: $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$. Diese Reaction, wobei übrigens fast die Hälfte des Schwefels durch Bildung von Pentathionsäure (die jedoch zweckmässig in Thioschwefelsäure übergeführt werden kann) verloren geht, ist nun häufig zu Grunde gelegt worden, um den Schwefel aus Gyps, Cölestin, Schwerspath, dem Rückstande der Leblancsodafabrikation (nach dem Verfahren von Schaffner und Helbig S. 241) wieder zu gewinnen. Das Verfahren kommt bei allen Vorschlägen darauf hinaus, dass man z. B. Schwerspath durch Glühen mit Kohle zu Schwefelbaryum reducirt, letzteres mit Salzsäure oder Chlormagnesium übergiesst, um auf der einen Seite Chlorbaryum, auf der anderen Schwefelwasserstoffgas zu erhalten, welches man entweder zum Theil verbrennt und dann, nach obiger Reaction, durch unverbrannten Schwefelwasserstoff in Schwefel überführt oder das Schwefelwasserstoffgas sofort in Wasser oder Chlormagnesiumlösung leitet, in welches zugleich Schwefligsäure, durch Rösten von Schwefelkies u. dgl. erzeugt, geleitet wird. Durch eine ähnliche Reaction erhält man auch Schwefel als wichtiges Nebenprodukt bei der Verarbeitung des Kelps auf Kalisalze und auf Jod. In der Jodfabrik von Paterson in Glasgow beträgt die jährliche Ausbeute an Schwefel aus Kelp gegen 100 Tonnen. Nach E. Kopp lässt sich aus dem Schwefelwasserstoffgas auch durch

unvollständige Verbrennung desselben ($H_2S + O = H_2O + S$) Schwefel gewinnen. (Vgl. J. 1882. 270.)

Durch Reaction von Schwefligsäure auf Kohle.

6) aus Schwefligsäure und Kohle. Leitet man Schwefligsäure über glühende Kohlen, so verbrennen letztere zu Kohlensäure und der Schwefel wird ausgeschieden. Auf diese Weise erhält man beim Rösten der Zinkblende z. B. zu Borbeck bei Essen namhafte Mengen von Schwefel.

Durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff.

7) aus Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoffgas zerfällt, wenn es durch rothglühende Röhren geleitet wird, in seine Bestandtheile. Nach dem Verfahren der Sodafabrikation nach Weldon, wobei man Schwefelnatrium durch feuchte Kohlensäure in Soda und Schwefelwasserstoffgas überführt ($Na_2S + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2S$), leitet man letzteres Gas in systematischer Weise durch Eisenoxydhydrat, welches in Wasser aufgeschwemmt ist, wobei das Gas vollständig absorbirt wird. Das Schwefeleisen wird durch eingeblasene Luft zu freiem Schwefel und Eisenoxydhydrat regenerirt (J. 1878. 380; 1884. 267).

Eigenschaften und Anwendung des Schwefels.

Der Schwefel besitzt in seinem gewöhnlichen Zustande eine eigenthümliche gelbliche Farbe, welche bei 100° dunkler wird und bei — 50° fast verschwindet, lässt sich leicht pulverisiren, hat 1,98 bis 2,06 spec. Gew., schmilzt bei 113 bis 113,5° zu einer dünnflüssigen gelben Flüssigkeit, beginnt bei 160° dickflüssiger und pommeranzengelb zu werden, wird bei 220° zäh und röthlich, zwischen 240 und 260° sehr zäh und rothbraun, über 340° wieder etwas flüssiger, bis er, ohne seine dunkle Farbe zu verlieren, bei 448,4° (nach Regnault) zu sieden beginnt und sich in dunkelrothbraune Dämpfe verwandelt. Wenn man bis auf 230° erhitzten Schwefel durch Eintauchen in Wasser plötzlich abkühlt, so erhält man ihn weich und plastisch und er kann in diesem Zustande zu Abdrücken von Medaillen und überhaupt Gravirarbeiten benutzt werden. Da er nach einigen Tagen seine ursprüngliche Härte wieder erlangt, so können die Abdrücke wieder als Matrizen dienen zur Verfertigung sehr reiner Formen. Wird der Schwefel bei Zutritt der Luft erhitzt, so verbrennt er zu Schwefligsäure. Er löst sich nicht in Wasser, in unbedeutender Menge in absolutem Alkohol und Aether, weit leichter in erwärmten fetten und flüchtigen Oelen (zu Schwefelbalsam), leicht in Schwefelkohlenstoff, Steinkohlentheeröl, Benzol, Chlorschwefel und concentrirter Essigsäure [1]). Er löst sich ferner beim Kochen mit Natron- oder Kalilauge, mit Lösungen von Schwefelkalium oder -Calcium, mit Lösungen gewisser Sulfosalze (z. B. der Verbindung Sb_2S_3, Na_2S, welche dadurch in Sb_2S_5, Na_2S übergeht) und endlich mit schwefligsauren Alkalien, welche dadurch in thioschwefelsaure Salze übergeführt werden.

Man benutzt den Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation, zur Bereitung des Schiesspulvers, der Zündmittel und Schwefelfäden, zum Schwefeln des Hopfens, des Weines, zum Einpudern des Weinstockes (bei der Traubenkrankheit), zur Bereitung von Schwefligsäure, schwefligsauren und thioschwefligsauren Salzen, Schwefelkohlenstoff, zur Herstellung von Zinnober, Musivgold und anderen Schwefelmetallen, zur Fabrikation von Ultramarin, zum Kitten, zum Vulkanisiren des Kautschuks und des Guttapertja u. s. w.

Ausser Italien mit etwa 400000 Tonnen (S. 260), liefert Spanien jährlich etwa 6000 Tonnen, Oesterreich und Deutschland je 900 Tonnen (ohne den regenerirten Schwefel), das übrige Europa 900 Tonnen Schwefel.

1) Nach A. Cossa in Turin (1868) lösen

100 Th. Schwefelkohlenstoff	bei 15°	37,15	Th. Schwefel
100 „ „	„ 38°	94,57	„ „
100 „ „	„ 48,5°	146,21	„ „
100 „ Benzol	„ 26°	0,96	„ „
100 „ „	„ 71°	4,37	„ „
100 „ Aether	„ 23,5°	0,97	„ „
100 „ Chloroform	„ 22°	1,20	„ „
100 „ Anilin	„ 130°	85,27	„ „
nach Pelouze (1869)			
100 Th. Theeröl von 0,88 Vol.-Gew.	„ 130°	43,00	„ „

Schwefligsäure, hydroschweflige Säure und Thioschwefelsäure.

Schwefligsäure. Die Schwefligsäure H_2SO_3 oder das Schwefeldioxyd SO_2 lässt sich gewinnen a) durch Verbrennung des Schwefels, oder b) durch Reduction der Schwefelsäure.

Die Darstellung der Schwefligsäure durch Verbrennung des Schwefels geschieht 1) durch Verbrennen von Schwefel (Stangenschwefel oder Schwefelblumen) an der Luft entweder für sich oder bei gewissen chemischen Processen, z. B. dem Abbrennen des Ultramarins; 2) durch Rösten von Schwefel- oder Kupferkies, von Zinkblende und Bleiglanz, oder der Laming'schen Mischung der Leuchtgasfabriken (S. 264); 3) durch Verbrennen von Schwefelwasserstoffgas (S. 241). Die Darstellung der Schwefligsäure durch Rösten von Schwefelmetallen (Pyrite, Kupferkies, Zinkblende, Kupferstein, Bleistein u. dgl.) zu metallurgischen und industriellen Zwecken ist die vortheilhafteste und die im grössten Maasstabe ausgeübte, namentlich zur Fabrikation von Schwefligsäure (S. 288). In allen diesen Fällen bilden sich nach Lunge, Scheurer-Kestner und F. Fischer neben Schwefligsäure kleine Mengen von Schwefelsäure. Wo die Schwefligsäure als Conservationsmittel von Nahrungsstoffen und Rohmaterialien, so wie zur Fabrikation von Nahrungsmitteln dienen soll, wie z. B. beim Schwefeln des Hopfens, des Weins u. dgl., darf diese Art der Darstellung von Schwefligsäure nicht Platz greifen, weil die so erzeugte Säure stets durch Arsenigsäure verunreinigt ist.

Durch Erhitzen von Metalloxyden, z. B. Braunstein mit Schwefel, kann nur unter gewissen Bedingungen mit Nutzen Schwefligsäure dargestellt werden. Auch durch Erhitzen von Eisenvitriol mit Schwefel: $FeSO_4 + 2S = FeS + 2SO_2$ stellt man zuweilen Schwefligsäure dar. Zinkvitriol gibt beim Erhitzen Schwefligsäure und Sauerstoff: $ZnSO_4 = SO_2 + O + ZnO$. Kieserit, $MgSO_4.H_2O$, mit Kohle gemengt und erhitzt, gibt die Schwefelsäure als Schwefligsäure ab. Natriumsulfat mit Kieselerde und Kohle geschmolzen, wie es bei der Fabrikation des Glaubersalzglases geschieht, gibt gleichfalls den Schwefel des Sulfates in Form von Schwefligsäure ab: $Na_2SO_4 + C + SiO_2 = SO_2 + Na_2SiO_3 + CO$.

Die Darstellung der Schwefligsäure durch Reduction der Schwefelsäure findet häufig Anwendung, doch ist in den meisten Fällen die Schwefligsäure Nebenprodukt. Man reducirt die Schwefelsäure durch Erhitzen derselben mit gewissen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber oder Silber: $Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

Es bildet sich hierbei eine kleine Menge Schwefelkupfer. In Fällen, in denen eine Verunreinigung der Schwefligsäure mit Kohlensäure und Kohlenoxydgas nicht nachtheilig ist, reducirt man die Schwefelsäure durch Kohlenstaub, Hobelspäne, Sägespäne u. dgl.

Schwefelsäuredämpfe dissociiren beim Ueberhitzen in Schwefligsäure und Sauerstoffgas: $H_2SO_4 = SO_2 + O + H_2O$. Die Reduction der Schwefelsäure durch Schwefel ist als ein combinirtes Verfahren der Darstellung der Schwefligsäure durch Oxydation und durch Reduction zu betrachten: $2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$. Die Operation ist indessen sehr ungestüm und schwer zu regeln, da der Schwefel schon bei einer Temperatur schmilzt, die weit niedriger ist, als die, bei der die Reaction stattfindet. Mit der Schwefligsäure geht ferner häufig Schwefeldampf über, welcher sich in den Gasleitungsröhren absetzt und dieselben verstopft. In neuerer Zeit hat jedoch Pictet in Genf diese Methode verbessert und zur Fabrikation der flüssigen Schwefligsäure verwendet, die zur Herstellung von Eis im grossen Maassstabe Anwendung findet. In einer eisernen Retorte findet sich eine Schicht Schwefel, auf welche ein dünner Strahl Schwefelsäure fliesst; der Schwefel wird bis auf 400° erhitzt. Die sich entwickelnde Schwefligsäure wird durch concentrirte Schwefelsäure von dem anhängenden Wasser und durch Baumwollfilter von dem beigemengten Schwefel befreit und dann in ein bis unter — 10° abgekühltes Gefäss geleitet, in welchem sie flüssig wird (J. 1883. 269).

Will man nur kleine Mengen von Schwefligsäure darstellen, wie z. B. für Desinfektionszwecke und zum Einschwefeln der Fässer, so verbrennt man Schwefelkohlenstoff.

Die Schwefligsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stechend und erstickend riechendes Gas von 2,21 Vol.-Gewicht. Sie löst sich in Wasser in beträchtlicher Menge (1 Vol. Wasser absorbirt bei 18° 44 Vol. Gas). In Alkohol löst sie sich noch reichlicher als in Wasser (eine bei 0° gesättigte Lösung von Schwefligsäure in Alkohol enthält 216,4 Vol. Schwefligsäure). Auch in Glycerin löst sich die Schwefligsäure in grosser Menge. Die Volumengewichte der wässerigen Schwefligsäure sind bei + 15°:

SO_2 in Proc.	Vol.-Gewicht
1,0	1,0056
2,0	1,0113
4,0	1,0221
5,0	1,0275
6,0	1,0328
7,0	1,0377
8,0	1,0426
9,0	1,0474
10,0	1,0520

Bei Gegenwart von Wasser treten alle höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs an die Schwefligsäure Sauerstoff ab und verwandeln dieselbe zu Schwefelsäure, während sie selbst zu Stickoxyd, unter Umständen auch zu Stickoxydul reducirt werden. Chlor verwandelt die feuchte Schwefligsäure gleichfalls in Schwefelsäure. Mit Schwefelwasserstoff zusammengebracht, findet bei Gelegenheit von Wasser (oder besser von Chlormagnesiumlösung nach M. Schaffner und W. Helbig) Schwefelausscheidung statt. Bei der Einwirkung auf Zink bildet die Schwefligsäure ohne Wasserstoffgas zu entwickeln hydroschweflige Säure H_2SO_2.

Die Anwendung der Schwefligsäure (entweder in Form von gasförmiger Schwefligsäure, von Sulfiten oder einer Lösung der Säure in Wasser) in der Technik ist eine ebenso wichtige als mannichfaltige; sie dient zur Schwefelsäurefabrikation, in der Papierfabrikation als Antichlor, zur Fabrikation der E. Kopp'schen Krapppräparate, zur Bereitung des Natriumthiosulfates und Natriumhydrosulfits, seit einiger Zeit zur Fabrikation von Ammonsulfat aus Harn u. dgl. (das sich bildende schwefligsaure Ammoniak geht an der Luft nach und nach in schwefelsaures Salz über) und zur Darstellung von Sulfat aus Chlornatrium; zum Aufschliessen von Alaunschiefer behufs der Alaunfabrikation; zum Ausziehen des Kupfers aus gewissen Kupfererzen, zur Darstellung des Scott'schen Cementes, zum Auflösen gold- und silberhaltiger Eisensauen, zum Ausziehen von Calciumphosphat aus Knochen und Eisenerzen, zum Conserviren (Schwefeln) der eingemachten Früchte, des Bieres und Weines, des Hopfens, der comprimirten Gemüse, des Fleisches, des Dextrinsyrups, des Zuckersaftes bei der Rüben- und Rohrzuckerfabrikation, zum Maischen der Kartoffeln und des Mais in der Spiritusbereitung, als Desinfektionsmittel, zur Eisbereitung, zum Bleichen von thierischen Substanzen (Seide, Wolle, Badeschwämme, Federn, Leim, Darmsaiten, Hausenblase), welche durch Chlor nicht farblos, sondern gelb gefärbt werden, von Korb- und Strohgeflechten, von arabischem Gummi u. dgl. Das Bleichen durch Schwefligsäure lässt sich auf zwei wesentlich von einander verschiedene Ursachen zurückführen, nämlich in den meisten Fällen auf eine blosse Verhüllung, in einigen wenigen Fällen aber auf eine wirkliche Zerstörung des Farbstoffes. Die Farbstoffe der meisten blauen und rothen Blumen, Früchte u. s. w. gehen mit der Schwefligsäure farblose Verbindungen ein: die Farbe ist aber nicht zerstört. Eine durch Schwefligsäure gebleichte Rose erhält durch Befeuchten mit verdünnter Schwefelsäure ihre ursprüngliche rothe Farbe wieder. Die Farbstoffe der gelben Blumen verhalten sich indifferent gegen Schwefligsäure und werden durch dieselbe nicht gebleicht. Manche Farben, wie das Indigblau, der Carmin und der gelbe Farbstoff der Seide, werden anfänglich durch Schwefligsäure nicht gebleicht, später aber findet eine Bleichung statt dadurch, dass unter dem Einflusse des Lichtes der mit ihr gemengte Sauerstoff, d. h. als Ozon, eine Zerstörung der genannten Farben vermittelt. Die sauerstoffentziehende Eigenschaft der Schwefligsäure hat man auch in neuerer Zeit als Feuerlöschmittel benutzt. Die Schwefligsäure (als Hüttenrauch u. dgl.) ist von verheerender Wirkung auf die Pflanzen und ist im Stande, bei fortgesetztem Auftreten Fluren zu vernichten und ganze Wälder zum Absterben zu bringen, namentlich die Coniferen sind überaus empfindlich gegen schwefligsaure Gase (vgl. J. 1881. 168; 1884. 303).

Calciumsulfit. Das Calciumsulfit, neutrales schwefligsaures Calcium, $CaSO_3 . H_2O$, verdient Beachtung, indem in dieser Verbindung die Schwefligsäure in einem Zustande in den Handel gebracht werden kann, in welchem sie Haltbarkeit, leichte Transportfähigkeit und billigen Preis vereinigt. Bei der Anwendung macht man die Schwefligsäure durch Schwefelsäure oder Salzsäure frei. — Calciumbisulfit wird in grossen Mengen zur Herstellung von Sulfitstoff verwendet (s. Papier).

Natriumbisulfit. Das zweifach schwefligsaure Natrium, Natriumbisulfit, Bisulfit-Antichlor oder Leukogen, $NaHSO_3$, findet in neuester Zeit anstatt des thioschwefelsaurem Natrium als Antichlor der mit Chlor gebleichten Stoffe (Holzmasse, Papier, Stroh, Lumpen, Gespinnste und Gewebe aus Hanf, Leinen, Baumwolle und Jute), so wie zum Bleichen und Waschen der Wolle ausgedehnte Anwendung. Als Mittel zur Conservirung von Bier, Wein, Fleisch, Eidotter für die Zwecke der Weissgerber u. dgl. wird es ebenfalls benutzt. Man erhält es, indem man eine Lösung von kohlensaurem Natrium mit Schwefligsäure warm übersättigt und in der Kälte die Flüssigkeit krystallisiren lässt.

Unterschweflige Säure. Die unterschweflige Säure oder hydroschweflige Säure, H_2SO_2, welche bei der Einwirkung von wässeriger Schwefligsäure auf Zink sich bildet: α) $SO_2 + H_2O + Zn = ZnSO_3 + H_2$ und β) $SO_2 + H_2 = H_2SO_2$ findet als Natriumverbindung (Natriumhyposulfit, $NaHSO_2$) in der Färberei und dem Stoffdruck zum Auflösen von Indigblau (zur Herstellung der unter- oder hydroschwefligsauren Küpe) Anwendung.

Natriumthiosulfat. Das Natriumthiosulfat (früher unterschwefligsaures Natrium oder Natriumhyposulfit genannt), $Na_2S_2O_3.5H_2O$, ein vielfältig zu photographischen Zwecken, in der Metallurgie zum Lösen des Chlorsilbers aus den mit Kochsalz gerösteten Silbererzen (S. 100), in der Kattundruckerei als Mordant, als Antichlor in der Papierfabrikation u. s. w. angewendetes Salz, lässt sich auf verschiedene Weise darstellen. Nach Anthon mengt man 4 Theile calcinirtes Natriumsulfat mit 1 bis $1^1/_4$ Theil Holzkohlenpulver, befeuchtet das Gemenge und setzt es, in einen Tiegel oder ein eisernes Gefäss gepackt, 6 bis 10 Stunden der Rothglühhitze aus. Die Masse wird zerkleinert, mit Wasser befeuchtet und in dünnen Lagen der Einwirkung von Schwefligsäure ausgesetzt. Die wässerige filtrirte Lösung lässt man abdampfen und krystallisiren. Nach E. Kopp's Methode (die von M. Schaffner in Aussig ausgebildet wurde) stellt man zunächst thioschwefelsaures Calcium dar, indem man Schwefligsäure auf das beim Auslaugen der Rohsoda zurückbleibende Calciumsulfuret der Sodafabriken (vergl. S. 241) einwirken lässt, und das so erhaltene Kalksalz durch eine Lösung von Natriumsulfat zersetzt, wobei sich Gyps niederschlägt und thioschwefelsaures Natrium in Lösung bleibt.

Es hat die in technischer Beziehung so wichtige Eigenschaft, mit Silberoxyd ein leicht lösliches Doppelsalz (thioschwefelsaures Silber-Natrium $NaAgS_2O_3$) zu bilden und deshalb unlösliche Silberverbindungen, wie Jodsilber und Chlorsilber, mit Leichtigkeit aufzulösen daher seine Anwendung in der Daguerreotypie und Photographie und zur hydrometallurgischen Silbergewinnung. Thioschwefelsaures Natrium löst Jod in grosser Menge, darauf beruht seine Anwendung in der Chlorometrie und überhaupt den jodometrischen Methoden, von denen einige auch in technischer Hinsicht von Wichtigkeit sind. Eine mit schwefligsaurem Natrium versetzte Lösung von thioschwefelsaurem Natrium löst Malachit und Kupferlasur in Form von thioschwefelsaurem Kupferoxydul-Natrium auf; diese Eigenschaft ist von Stromeyer zur hydrometallurgischen Kupfergewinnung benutzt worden. In den Schwefelsäurefabriken findet es zuweilen zur Entfernung der Arsenigsäure aus der Kammersäure Anwendung, indem es mit der Arsenigsäure zu Schwefelarsen und Natriumsulfat sich umsetzt. Endlich benutzt man das thioschwefelsaure Natrium auch zur Darstellung des Quecksilber- und Antimonzinnobers, zur Bereitung von Anilin- oder Aldehydgrün (Emeraldin), beim Färben der Wolle mit Eosin, so wie (nach Lauth, 1875) als Mordant beim Wollfärben mit Methylgrün. Das thioschwefelsaure Blei wird als Bestandtheil der Zündmasse phosphorfreier Zündhölzchen gegenwärtig mit Erfolg angewendet. Auch die Kupferverbindung ist zu gleichem Zwecke in Vorschlag gebracht worden. In grosser Menge verwendet man das thioschwefelsaure Natrium anstatt der Soda zum Reinigen der Wäsche. Die Eigenschaft des Natriumthiosulfats, bei verhältnissmässig niederer Temperatur in seinem Krystallwasser zu schmelzen und nach dem Erkalten wieder zu erstarren, verwerthet H. Fleck zum Verschliessen der Glasröhren mit Zündmasse bei Sprengarbeiten unter Wasser. Wie gross der Verbrauch an thioschwefelsaurem Natrium ist, geht daraus hervor, dass Eine chemische Fabrik (die Rhenania bei Aachen) davon jährlich etwa 100 Tonnen darstellt. Die unter Schaffner's Leitung stehende Fabrik in Aussig producirt sogar 300 Tonnen.

Schwefelsäurefabrikation [1]).

Schwefelsäure. Man unterscheidet in der Fabrikation und im Handel drei Sorten Schwefelsäure:

a) die rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure (Vitriolöl), destillirt aus Ferrisulfat oder erhalten durch Auflösen von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure;

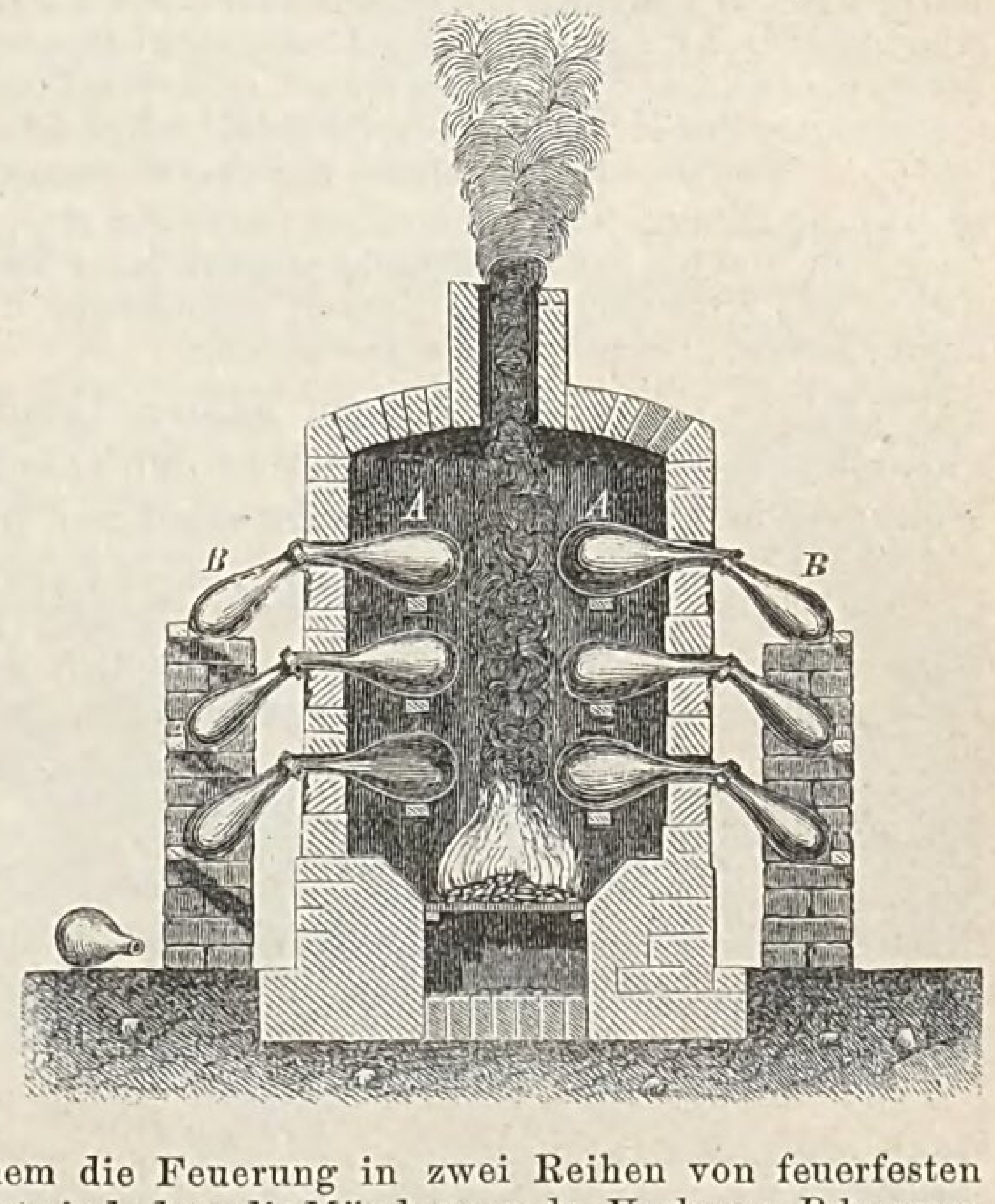
b) das feste Vitriolöl und das Schwefelsäureanhydrid;

c) die gewöhnliche Schwefelsäure (sog. englische).

Rauchende Schwefelsäure. a) Rauchende Schwefelsäure. In der Rothglühhitze werden alle schwefelsauren Salze unter Entwickelung von Dämpfen von Schwefelsäure (oder von Schwefligsäure und Sauerstoff) zersetzt, mit Ausnahme der schwefelsauren Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden. Es könnten deshalb alle schwefelsauren Salze, mit Ausnahme der genannten, zur Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure Anwendung finden. Seiner Billigkeit wegen gab man früher dem Eisenvitriol zum Brennen des Vitriolöls den Vorzug. Dieses Salz zerfällt in der Rothglühhitze in Eisenoxyd, wasserfreie Schwefelsäure und Schwefligsäure: $2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$.

Man würde durch das Brennen des Eisenvitriols wasserfreie Schwefelsäure erhalten, wenn es möglich wäre, denselben beim grossen Betriebe vollständig zu entwässern. Es bleibt beständig Wasser zurück und man erhält die sogenannte rauchende Schwefelsäure, ein veränderliches Gemenge von wasserfreier Schwefelsäure (Anhydrid oder Trioxyd SO_3) mit Schwefelsäure (H_2SO_4) oder auch ein Gemenge von Schwefelsäure mit Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$ in wechselnden Verhältnissen. In den Vitriolölfabriken Böhmens benutzt man zur Darstellung des Vitriolöls den sehr unreinen Eisenvitriol, der durch Eindampfen der Mutterlaugen erhalten wird und schon wesentlich Ferrisulfat enthält. Die Zersetzung des wasserfreien Salzes geht in folgender Weise vor sich: $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$.

Fig. 126.



Die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure in Böhmen aus Vitriolschiefer geschieht auf folgende Weise: Durch Liegen an der feuchten Luft lässt man die Schiefer verwittern und laugt sie dann aus. Der in dem Schiefer vorhandene Pyrit oxydirt sich zu Ferrosulfat und endlich zu Ferrisulfat. Die erhaltene Lauge wird bis zur Trockne abgedampft und in Kesseln möglichst entwässert. Die trockene und geschmolzene Salzmasse (Vitriolstein oder Rohstein) ist eine harte gelbgrüne Masse, welche in Flammöfen noch weiter erhitzt wird, um sie zu entwässern und das darin noch in reichlicher Menge enthaltene Ferrosulfat in Ferrisulfat überzuführen. Der nun erhaltene calcinirte Vitriolstein wird in dem Brennofen (Fig. 126) weiter behandelt; dieser Ofen ist ein Galeerenofen, in welchem die Feuerung in zwei Reihen von feuerfesten irdenen Kolben *A*, deren Hälse so eingemauert sind, dass die Mündungen der Vorlagen *B* bequem

1) Vgl. namentlich G. Lunge: Handbuch der Sodaindustrie 1879.

in dieselben eingeführt und verkittet werden können, erhitzt. Wenn die Kolben — ein jeder mit 1,25 Kilogrm. der Masse — beschickt worden sind, fängt man an zu erhitzen; die zuerst übergehende Schwefligsäure enthaltende wasserhaltige Schwefelsäure wird gewöhnlich nicht aufgefangen. Beginnen aber weisse Nebel von wasserfreier Schwefelsäure sich zu zeigen, so legt man die Vorlagen, welche ungefähr 30 Grm. Wasser enthalten, vor und beginnt die Destillation, nachdem die Fugen mit Kitt lutirt worden sind. Nach 24 bis 36 Stunden ist die Destillation beendigt. Die Kolben werden von Neuem gefüllt und bei beginnender Destillation dieselben Vorlagen mit der schon übergegangenen Säure abermals vorgelegt. Nach viermaligem Abtreiben hat das Vitriolöl die erforderliche Concentration. Der in den Retorten bleibende Rückstand ist rothes, noch etwas Schwefelsäure enthaltendes Eisenoxyd (Colcothar, Caput mortuum Vitrioli, Pariser Roth). Die Ausbeute an rauchender Schwefelsäure beträgt zwischen 45 bis 50 Proc. vom Gewicht des entwässerten Vitriolsteines. Anstatt den Vitriolstein zu destilliren, welcher fast durchweg noch Ferrosulfat enthält, bedient man sich zum Brennen des Vitriolöles auch zuweilen eines Ferrisulfates aus Colcothar oder Pyritabbränden und Schwefelsäure bereitet, wobei man das in dem Kolben zurückbleibende Eisenoxyd immer wieder benutzen kann. Mitunter bringt man auch in die Vorlage Schwefelsäure und leitet in diese Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, welche man durch Brennen von vollkommen entwässertem Ferrisulfat oder auch nach dem Verfahren von Cl. Winkler (siehe unten) erhält.

Das bei der Bereitung der Salpetersäure aus Perusalpeter als Rückstand bleibende Natriumbisulfat ($NaHSO_4$) wird gegenwärtig hier und da ebenfalls zur Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure benutzt. Beim Erhitzen bis zum Schmelzen gibt diese Verbindung Wasser ab unter Bildung von pyroschwefelsaurem Natrium: $2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$, welches letztere bei weiterem Erhitzen (bei etwa 600°) in Schwefelsäureanhydrid und in neutrales Sulfat sich spaltet: $Na_2S_2O_7 = SO_3 + Na_2SO_4$. Das sich entwickelnde Schwefelsäureanhydrid leitet man in Schwefelsäure. Wolters empfiehlt zur Darstellung des Anhydrids ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Natriumpyrosulfat zu erhitzen. Noch weit unter der Rothglühhitze wird Schwefeltrioxyd frei und ein Doppelsalz $MgSO_4 + Na_2SO_4$ bleibt zurück, das in bekannter Weise in seine beiden Bestandtheile getrennt wird und dann in den Kreislauf der Fabrikation zurückkehrt. (J. 1881. 166; 1884. 300).

Eigenschaften der rauchenden Schwefelsäure. Die rauchende Schwefelsäure ist eine hellbraune dickflüssige ölähnliche Flüssigkeit von 1,86 bis 1,89 spec. Gew. und besteht aus einer Auflösung von Anhydrid in Schwefelsäure, aus welcher schon bei gewöhnlicher Temperatur das Anhydrid, an feuchter Luft Nebel bildend, abdunstet. In der Kälte schiesst daraus bei genügender Concentration Pyroschwefelsäure als krystallinische, bei 35° schmelzende Masse an, welche bei gelinder Erwärmung in Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure zerfällt ($H_2S_2O_7 = SO_3 + H_2SO_4$). Man benutzte sie bisher nur zum Auflösen des Indigs (4 Th. rauchender Schwefelsäure lösen 1 Th. Indig); in neuerer Zeit findet sie aber in grösserer Menge in der Verarbeitung der Ozokerite und bei der Darstellung verschiedener Theerfarbstoffe (so z. B. in der Fabrikation des Eosins zur Herstellung der Benzoldisulfonsäure durch Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure) ausgedehntere Anwendung.

Festes Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid. b) Seit einigen Jahren kommt Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$ als festes Vitriolöl in den Handel; es wird durch Auflösen von 1 Mol. Anhydrid in 1 Mol. Schwefelsäure erhalten: $SO_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_7$.

Man erhält das Schwefelsäureanhydrid entweder durch Erhitzen des vollkommen entwässerten Ferrisulfates, oder der Wolter'schen Mischung (siehe oben) oder durch Erwärmen starker rauchender Schwefelsäure oder endlich auf synthetischem Wege ($SO_2 + O = SO_3$). Letztere Methode von Cl. Winkler (J. 1879. 284; 1884. 301), indem man Schwefelsäure in der Glühhitze in Schwefligsäure, Sauerstoff und Wasser zerlegt, letzteres zunächst durch concentrirte Schwefelsäure zurückhält, und das Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff durch glühenden platinirten Asbest führt, wo es wieder in Trioxyd verwandelt wird. Messel und Squire in London wenden platinirten Bimsstein an. Das wirkliche Schwefelsäureanhydrid, SO_3, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit, die unterhalb + 16° zu asbestähnlichen verfilzten Nadeln erstarrt und bei 46 bis 47° siedet. Das im Handel vorkommende sogenannte Anhydrid, welches in Blechdosen zu 60 Kilogrm. versendet wird, besteht in 100 Th. aus

SO_3 . . .	98 Proc.
H_2SO_4 . .	2 „

Schwefelsäure. c) Gewöhnliche Schwefelsäure, H_2SO_4. Die heutige Schwefelsäurefabrikation hat sich aus kleinen Anfängen entwickelt. Im Anfang des 17. Jahrhunderts machte Angelus Sala die Beobachtung, dass beim Verbrennen von Schwefel in einem feuchten Gefässe bei überschüssiger Luft sich Schwefelsäure bilde; er machte diese

Beobachtung nutzbar und stellte nach diesem Verfahren in der Apotheke Schwefelsäure dar. Längere Zeit nachher (etwa 1620) setzte man auf den Rath von Lefèvre und Lemery (in Paris) hin zu dem Schwefel eine gewisse Menge von Salpeter, um die Verbrennung zu befördern. Dieses Verfahren der beiden französischen Chemiker fand in England, wo es durch Cornelius Drebbel bekannt geworden war, zuerst im Grossen Anwendung. Ein gewisser Ward gründete auf dieses Princip zu Richmond bei London (gegen 1740) eine Schwefelsäurefabrik. Die Ballons, mit denen gearbeitet wurde, hatten eine Fassung von bis zu 300 Liter. Durch dieses Verfahren fiel der Preis der Schwefelsäure, der bis dahin 25 Mark das Kilogramm betrug, auf 4,8 Mark. Gegen das Jahr 1746 ersetzte man die Glasballons durch geräumige Bleikammern, in deren Mitte auf einer Eisenbahn ein Wagen gefahren wurde, welcher eine grosse Schale aus Schwarzblech trug, auf der man das Gemenge von Schwefel und Salpeter verbrannte. Diese wichtige Verbesserung verdankt man den beiden Engländern Roöbuck und Garbett. Die erste Bleikammer wurde in Birmingham errichtet, die zweite zu Prestonpans in Schottland. In Folge der Einführung der Bleikammern fiel der Preis der Schwefelsäure auf 0,32 Mark. In Frankreich entstand die erste Schwefelsäurefabrik mit Bleikammersystem im J. 1766 in Rouen durch einen früheren Spinner aus England, Namens J. Holker. Im J. 1774 führte Lafolie das Einströmenlassen von Wasserdämpfen während der Verbrennung des Schwefels ein. Im J. 1810 ersann Holker der Enkel das System der continuirlichen Verbrennung, 1813 errichtete Holker, im Verein mit Darcet und Chaptal zu Nanterre bei Paris eine chemische Fabrik, in welcher auch Schwefelsäure mit Hülfe der neuen Verbesserungen dargestellt wurde. In Deutschland erstand die erste Schwefelsäurefabrik mit Bleikammern in Ringkuhl bei Cassel und 1820 eine Fabrik von Reichard in Döhlen bei Dresden (der Preis der Schwefelsäure betrug 1826 in Dresden 2 Mark das Kilogramm). Gay-Lussac verbesserte 1827 die Schwefelsäurefabrikation wesentlich dadurch, dass er für die Absorption der nitrösen Dämpfe durch Schwefelsäure in den sogenannten Koksthürmen Sorge trug; ausserdem führte er den Gebrauch der Salpetersäure anstatt des Salpeters zur Oxydation der Schwefligsäure ein. J. Glover endlich führte den nach ihm benannten Thurm in die Schwefelsäurefabrikation ein, welcher die Aufgabe hat, die nitröse Schwefelsäure zu denitrificiren und durch die Wärme der aus dem Röstofen entweichenden schwefligen Säure zu concentriren. Perret in Lyon verwendete im J. 1832 Pyrite zur Erzeugung der Schwefligsäure, Wehrle und Braun in Oesterreich seit dem J. 1837. In England wendet man erst seit 1838 Kiese an, obgleich 1817 bereits Hill in Deptford sich des Schwefelkieses statt des Schwefels bedient hatte. In Sachsen, auf dem Harze und am Rheine trat gegen das J. 1840 zuerst metallurgische Schwefelsäure (beim Rösten des Bleiglanzes, Kupferkieses, der Zinkblende u. s. w. erhalten) auf. Ein weiterer Fortschritt in der Schwefelsäurefabrikation ist der, dass man den aus den Sodarückständen und den Leuchtgasreinigungsmitteln dargestellten Schwefel zur Darstellung von Schwefelsäure verwendet.

Principien der Schwefelsäurebildung.

Principien der Schwefelsäurebildung. Zur Bildung der Schwefelsäure sind auf 1 Mol. Schwefel 3 Mol. Sauerstoff und 1 Mol. Wasser erforderlich. Beim Verbrennen des Schwefels bei Luftzutritt, welche ohne Hinderniss und mit Leichtigkeit bei einer Temperatur von etwa 280° erfolgt, verbindet sich der Schwefel nur mit 1 Mol. Sauerstoff, damit die gasförmige Schwefligsäure bildend. In analoger Weise geben die in Schwefelsäurefabriken benutzten Schwefelmetalle (Pyrite, Kupferkiese, Zinkblende, Bleiglanz, Fahlerze) beim Erhitzen im Röstofen ihren Schwefel zum grössten Theile in Gestalt von Schwefligsäure ab, den Rest als Schwefeltrioxyd. Zu der durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Kiesen entstandenen Schwefligsäure muss aber noch ein drittes Mol. Sauerstoff neben der erforderlichen Menge von Wasser treten, damit Schwefelsäure entstehe. Findet nun auch der Uebergang von Schwefligsäure zu Schwefelsäure an feuchter Luft von selbst statt und schneller noch bei Gegenwart gewisser poröser Körper wie Platin, platinirter Bimsstein oder Asbest u. s. w., welche im wesentlichen durch ihre Eigenschaft, Sauerstoff anzuziehen und in ihren Poren zu verdichten, wirken, so hat sich doch für den Fabrikbetrieb zur Ueberführung der Schwefligsäure in Schwefelsäure nur die Salpetersäure als geeignet erwiesen.

Von den Luftmengen, die zur Schwefelsäurebildung unerlässlich sind, gibt folgende Rechnung ein Bild, obgleich in der Praxis eine weit erheblichere Menge Luft einströmt, als hier angenommen wird: 1 Kilogrm. Schwefel braucht zur Ueberführung in Schwefelsäure 1500 Grm. = 1055 Liter Sauerstoff = 5275 Liter Luft (welche 4220 Liter Stickstoff enthalten). Wird der Schwefel aber in Gestalt von Pyrit (FeS_2) verwendet, so erfordert 1 Kilogrm. Schwefel 6595 Liter

Luft (mit 5276 Liter Stickstoff). Man wird der Wahrheit ziemlich nahe kommen, wenn man annimmt, dass, sorgfältige Ueberwachung des Betriebes vorausgesetzt (wobei 100 Kilogrm. Schwefel 306 Kilogrm. Schwefelsäure von 1,843 spec. Gew. liefern), bei der Ueberführung von 100 Kilogrm. Schwefel in Schwefelsäure gegen 600 Kubikmeter Gase von 40 bis 50° mit einander in Wechselwirkung treten. Bei Anwendung von Pyrit muss die Bleikammer weit grösser sein als bei Anwendung von Schwefel (in der Regel ist das Verhältniss wie 45 : 30). Der normale Durchschnittsgehalt der Gase an schwefliger Säure soll 6 bis 7 Volumenprocente betragen [1]). Macht er mehr aus, so ist die Umwandelung der Schwefligsäure in Schwefelsäure eine unvollständige. Zur Vollendung der Reaction gehört ausserdem noch Zeit, da die in der Praxis angewendete Salpetersäuremenge zu Stickoxydgas reducirt und dieses wieder 40 bis 50 Mal nach einander oxydirt und reducirt werden muss, bis alles vorhandene schwefligsaure Gas in Schwefelsäure übergeführt worden ist. Hierzu sind mehrere Stunden erforderlich.

Rohstoffe der Schwefelsäurefabrikation.

I. Rohstoffe der Schwefelsäurefabrikation. Die Rohmaterialien für die Erzeugung der Schwefligsäure sind: 1) der Rohschwefel, 2) regenerirter Schwefel aus den Sodarückständen, 3) Schwefel vom Reinigen des Steinkohlengases, 4) Pyrite, andere Schwefelmetalle (Zinkblende, Kupferkies) und Zwischenprodukte (Kupferrohstein, Bleistein).

1) Der Rohschwefel, wie er in den Schwefelsäurefabriken Anwendung findet, ist meist sicilianischer. Die Prüfung desselben auf Unreinigkeiten geschieht einfach durch Abwägen von 10 Grm. in einer Porzellanschale, Anzünden und Abbrennen in einem mit Zug versehenen Raum und Zurückwägen des Rückstandes. Bei 7 Proben von Rohschwefel verschiedenen Ursprungs betrug die zurückbleibende Asche in Procenten 0,39 bis 1,55.

2) Regenerirter Schwefel. Seit der Einführung der Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen (vgl. S. 239) sind die grossen Sodafabriken nach Leblanc zugleich Werkstätten geworden für eine grossartige Schwefelgewinnung. Der regenerirte Schwefel geht theils als Stangenschwefel in den Handel, theils dient er sofort in der Fabrik zur Erzeugung von Schwefelsäure.

3) Schwefel aus der Steinkohle (vgl. S. 264).

4) Schwefel in Form von Schwefelmetallen. Unter den in der Natur in grosser Menge sich findenden Schwefelmetallen, die in der Schwefelsäurefabrikation Verwendung finden, steht der Pyrit (Schwefelkies, Eisenkies, FeS_2) oben an. Da viele Pyrite kleine Mengen von Kupferkies und ähnlichen Kupfererzen enthalten, so geht meist die Schwefelsäuregewinnung mit der hydrometallurgischen Darstellung des Kupfers und Silbers (vgl. S. 64 und 99) aus den Röstrückständen Hand in Hand. Deutschland förderte 1882 158 400 Tonnen Schwefelkies (vgl. S. 301).

Seit der Einführung der Röstöfen von Perret, Gerstenhöfer, Hasenclever, Malétra u. A. wird die beim Verhütten kiesiger Kupfererze u. dgl. entwickelte Schwefligsäure zur Darstellung von Schwefelsäure verwendet. Wie gross die Menge des Schwefels ist, welche beim Erzrösten meist verloren geht, ergibt sich aus einer Berechnung Leplay's, nach welcher der jährlich in den Hütten von Süd-Wales ausgetriebene Schwefel einem Werth von 3,9 Millionen Mark entspricht. Jährlich gingen 46 000 Tonnen Schwefel in die Luft, welche derselben 92 000 Tonnen Schwefligsäure zuführen. Auf den Mansfelder Kupferhütten, in dem Communion-Bergamt Goslar am Harz, im sächsischen Erzgebirge, in Süd-Wales und an anderen Orten gewinnt man gegenwärtig als Nebenprodukt grosse Mengen von Schwefelsäure. In der Rhenania bei Aachen, in Iserlohn, Zwickau u. a. O. verwendet man zum Theil Zinkblende bei der Schwefelsäurebereitung.

Das zur Schwefelsäurefabrikation neben der Schwefligsäure erforderliche zweite Material ist die Salpetersäure oder die nitrösen Gase, welche man durchgängig gegenwärtig aus dem Natriumnitrat darstellt. Bei dem früheren Verfahren der Schwefelsäuredarstellung mit periodischem Betriebe wurde zur Beschaffung der salpetrigen Gase ein Gemenge von 100 Th. Kalisalpeter mit etwa 10 Th. Schwefel entzündet, ein Verfahren, welches aber bald verlassen wurde. Gegenwärtig zersetzt man Natriumnitrat mittels Schwefelsäure und zwar entweder, indem man in gewöhnlicher Weise Salpetersäure darstellt und diese dann verwendet, oder, indem man Natriumnitrat, in kleinen Portionen mit Schwefelsäure gemengt, in eisernen Töpfen durch die beim Verbrennen

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 258. 29.

des Schwefels in dem Brennofen erzeugte Wärme zersetzt. Man verwendet hierzu Kammersäure.

Hier und da, obwohl sehr selten, bedient man sich auch in der Schwefelsäurefabrikation derjenigen salpetrigen Gase, welche als Nebenprodukt bei der Darstellung gewisser Präparate auftreten, so z. B. bei der Darstellung von Arsensäure und salpetersaurem Eisenoxyd (Eisenbeize), von salpetersaurem Silber u. s. w. Für Düngerfabriken zum Aufschliessen der Knochen und natürlichen Phosphate bestimmte Schwefelsäure wird mitunter mit Hülfe von nitrösen Dämpfen dargestellt, die bei der Bereitung von Nitrobenzol und anderen Nitrokörpern massenhaft auftreten. Eigenthümlich ist das Verfahren der Beschaffung der nitrösen Dämpfe in der Fabrik von Tennant in Glasgow, nach welchem man Schwefelsäure auf ein Gemenge von Kochsalz und Natriumnitrat einwirken lässt, wobei Chlorgas und Untersalpetersäure sich entwickeln. Man trennt beide Gase, indem man dieselben durch Schwefelsäure von 1,75 spec. Gewicht gehen lässt. Das Chlor geht unabsorbirt durch und dient zur Chlorkalkfabrikation, während die Lösung der Untersalpetersäure in Schwefelsäure, in den Schwefelsäurebetrieb eingeführt, beim Mischen mit Wasser oder im Gloverthurm die nitrösen Verbindungen wieder abgibt.

Was den Verbrauch an Natriumnitrat in der Schwefelsäurefabrikation betrifft, so rechnet man bei Anwendung von Schwefel 6 bis 9 Proc. vom Schwefel, bei Pyriten bis zu 10 Proc. Zur Verminderung des Salpeterverbrauchs dienen der von Gay-Lussac in den Betrieb eingeführte Koksthurm, in welchem die aus der letzten Kammer entweichenden Gase mit concentrirter Schwefelsäure zusammentreffen, wodurch die nitrösen Bestandtheile absorbirt werden. Diese Schwefelsäure (eine Auflösung von Nitrosulfonsäure in Schwefelsäure) führt den Namen Nitrose. Cl. Winkler fand in solcher Thurmsäure der Halsbrückner Schwefelsäurefabrik, wo die Schwefelsäure als metallurgisches Nebenprodukt gewonnen wird:

Schwefelsäure	60,200
Wasser	37,191
Salpetrige Säure	2,550
Salpetersäure	0,256
Organ. Farbstoff	0,022
	100,219

Ein drittes Erforderniss der Schwefelsäurefabrikation ist neben dem Schwefel und der Salpetersäure der Wasserdampf.

Der Theorie nach bedarf 1 Th. Schwefel zur Bildung von Kammersäure von 1,5 spec. Gewicht oder 50° B. 1,219 Th. Wasser. Mit Berücksichtigung jedoch der eintretenden Verluste wendet man 2,5 bis 3 Th. Wasser an, wonach die Grösse des Dampfkessels zu bemessen ist. Ist in das Schwefelsäuresystem ein Gloverthurm eingeschaltet, so wird mit den aus diesem Ofen in die Bleikammern einströmenden Gasen Wasserdampf eingeführt (als Folge der in dem Gloverthurme vor sich gehenden Concentration der Schwefelsäure). Vor einigen Jahren hat Sprengel vorgeschlagen, die Bleikammern statt mit Wasserdampf mit Wasserstaub zu speisen, wodurch beträchtlich an Brennstoff gespart werde.

Das vierte Erforderniss endlich ist die atmosphärische Luft, deren Zufuhr durch den Zug der Schwefel- und Röstöfen bewirkt wird. Ueberschuss von Luft ist von grösstem Nachtheil, er zieht nicht nur Verluste an Salpetrigsäure und Schwefligsäure nach sich, sondern verzögert auch durch zu grosse Verdünnung die Reaction der Gase auf einander.

Apparate der Schwefelsäurefabrikation.

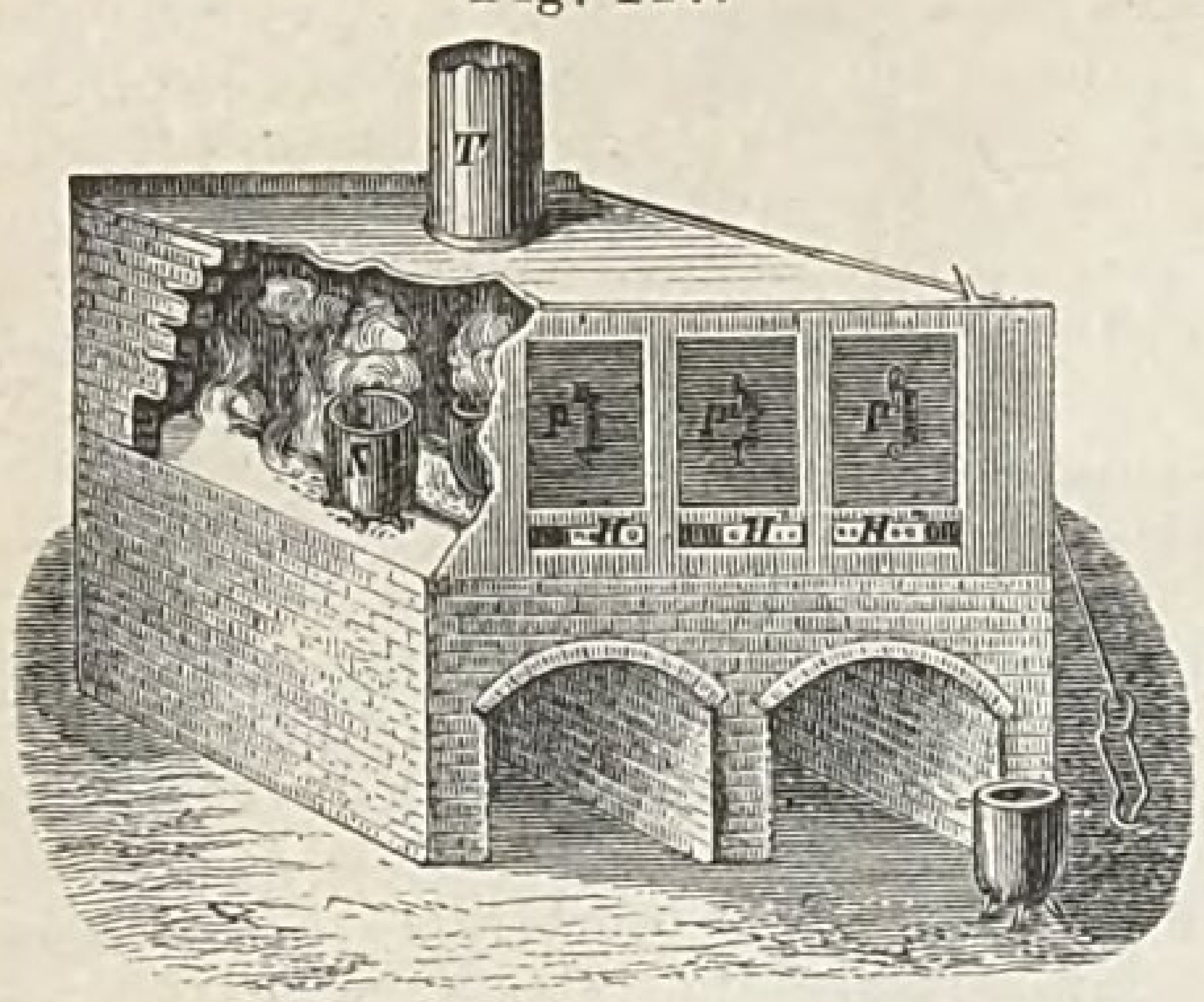
II. Wesentliche Apparate der Schwefelsäurefabrikation. Die Herstellung der Schwefelsäure zerfällt in die Fabrikation der Kammersäure und die Concentration derselben.

Schwefelöfen.

Die Schwefelöfen, in welchen man den Schwefel zu Schwefligsäure verbrennt, haben häufig folgende Einrichtung: Auf aus Backsteinen aufgeführten Mauern (Fig. 127, S. 274), welche durch Bögen mit einander verbunden sind, liegt etwa 80 Centim. über dem Boden eine starke eiserne, nach vorn etwas geneigte Platte. Auf dieser Platte ruhen die Seitenmauern, während die hintere Seite und die Decke des Ofens gleichfalls aus Eisenplatten gebildet sind. Dasselbe gilt auch von der Vorderseite des Ofens, in welchem mehrere (3 bis 6) grössere Oeffnungen *P* sich befinden, welche durch eiserne mit hölzernen Handhaben versehene Thüren verschlossen werden. Im Innern auf der Eisenplatte, welche die Herdsohle bildet, sind der Länge nach drei Schienen von etwa 10 Centim. Höhe angebracht, welche den Herd in 3 oder 6 Abtheilungen (der Anzahl der Thüren entsprechend) theilen. Bei *H* sind Luftlöcher angebracht. Von der eisernen Platte, welche die Decke des Ofens bildet, geht ein weites Rohr ab, welches die

in dem Ofen gebildeten Gase und Dämpfe abführt. Beim Betriebe des Ofens bringt der Arbeiter in jede Abtheilung des Ofens etwa 50 Kilogrm. Schwefelstücke und zündet die Oberfläche derselben an; der Zug durch die Löcher *H* wird derart geregelt, dass die erforderliche Menge Schwefel zu Schwefligsäure verbrennt, aber kein Schwefel sublimirt. Im letzteren Falle würde die producirte Schwefelsäure trübe und milchig ausfallen. Der Schwefelofen hat indessen nicht nur den Zweck, Schwefligsäure zu liefern, sondern er soll auch zugleich die salpetrigsauren Dämpfe mit der Schwefligsäure bilden. Zu dem Ende wird zu den geschmolzenen Schwefel in jede Abtheilung des Ofens mittels einer Tiegelzange ein mit Füssen versehener Ofen *N* gebracht, in welchem ein Gemisch von Natronsalpeter und Schwefelsäure von 52° B. (= 1,56 spec. Gewicht) sich befindet. Durch die Verbrennungswärme des Schwefels entwickelt sich aus diesem Gemisch Untersalpetersäure, welche mit der Schwefligsäure gemengt durch das gusseiserne Rohr *T* entweichen. Kuhlmann verwendet einen Ofen mit vier gusseisernen Retorten (nach Art der Gasretorten) für jedes Kammersystem von etwa 1500 Kubikmeter Inhalt. Am vordern Ende sind diese Retorten mit Oeffnungen zum Eintragen des Schwefels und mit Zuglöchern, am hinteren Ende mit Ableitungsröhren versehen. Die Verbrennung des Schwefels geht auf dem flachen Retortenboden vor sich. Die weiten Ableitungsrohre führen die Schwefligsäure in eine Vorkammer und von hier aus erst in das Bleikammersystem. Bei dieser Einrichtung, welche Kuhlmann empfiehlt, können nicht nur die Gase sich genügend abkühlen, sondern auch sich reinigen, indem sie sublimirten Schwefel absetzen.

Fig. 127.

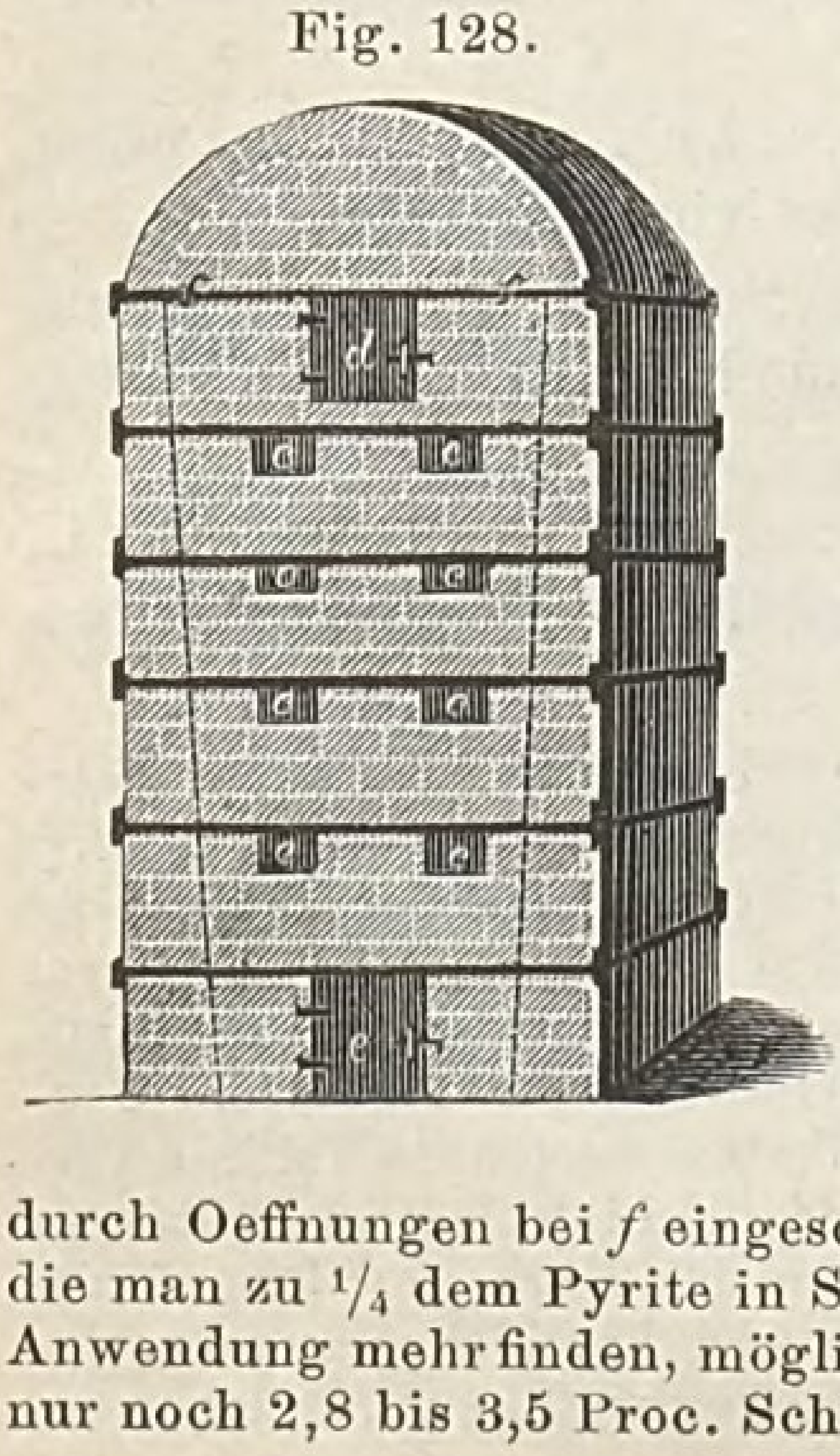


So sehr sich nun auch die im Vorstehenden beschriebenen Schwefelöfen vervollkommnet haben, so leiden sie doch an dem Umstande, dass die Schwefligsäure sich in ihnen nicht continuirlich entwickelt, sondern gleichsam stossweise, wodurch die Regelmässigkeit des Betriebes Gefahr läuft. Besser ist es daher, Schwefelöfen mit ununterbrochenem Betriebe anzuwenden, bei welchem ein gleichmässiger Strom geschmolzenen Schwefels ununterbrochen auf die Brennplatte läuft und dort in jedem Zeitabschnitt die nämliche Menge Schwefligsäure bildet.

Auf je 1 Quadratmeter Sohlenfläche des Schwefelofens rechnet man 60 bis 70 Kilogrm. Schwefel in 24 Stunden, auf je 100 Kubikmeter der Bleikammer in kleineren Schwefelsäurefabriken 46 bis 50 Kilogrm. Schwefel, in grösseren 66 bis 100. Die Schwefelöfen werden allmählich ersetzt durch solche mit Kies oder Blende.

Von den zur Röstung der Pyrite dienenden Oefen oder Kilns, ist der Fig. 128 abgebildete der älteste. Er diente zum Brennen der Pyrite von Wicklow und besteht aus einem Schacht ohne Rost. In dem Gewölbe befinden sich zwei Oeffnungen, von denen die eine mit einem Schornstein versehen ist, die andere steht mit der Bleikammer in Verbindung. Die vordere und die hintere Seite sind mit einer Anzahl von Oeffnungen versehen, welche zum Zulassen der Luft und Beobachten des Ganges dienen. Die obere Oeffnung *d* dient zum Eintragen der in nussgrosse Stücke zerschlagenen Kiese, die unter *e* dagegen, um die Abbrände aus dem Ofen zu entfernen. Soll der Ofen in Betrieb gesetzt werden, so wird zuerst seine Verbindung mit den Bleikammern aufgehoben und das Innere des Ofens so weit geheizt, dass die später aufzugebenden Kiese sich entzünden und zu verbrennen fortfahren. Sobald der Ofen mit den Kiesen beschickt ist, wird der Schornstein abgeschlossen und die Verbindung mit den Bleikammern hergestellt. Die kleinen Oeffnungen *c* gestatten mit Hülfe von Krücken, die Kiese vor dem Zusammenbacken zu bewahren und ein gleichmässiges Niedergehen derselben zu bewirken. Die Salpetertöpfe werden durch Oeffnungen bei *f* eingeschoben. Aus dem Schlieche werden mit Thonbrei Steine gebildet, die man zu $^1/_4$ dem Pyrite in Stücken zugibt. Es war in diesen Oefen, die gegenwärtig keine Anwendung mehr finden, möglich, die irischen Pyrite so weit auszurösten, dass in den Abbränden nur noch 2,8 bis 3,5 Proc. Schwefel sich fanden.

Fig. 128.



In der Okerhütte am Harz sind (nach der Beschreibung von W. Knocke) ähnliche Kilns in Gebrauch. Für je vier Oefen sind zwei Salpeterkanäle vorhanden, welche so zwischen den Ofenschächten liegen, dass die zur Zersetzung erforderliche Temperatur erreicht wird. Fig. 129, 130, 131 und 132 geben Vorderansicht, Seitenansicht und die entsprechenden Durchschnitte.

Fig. 129.

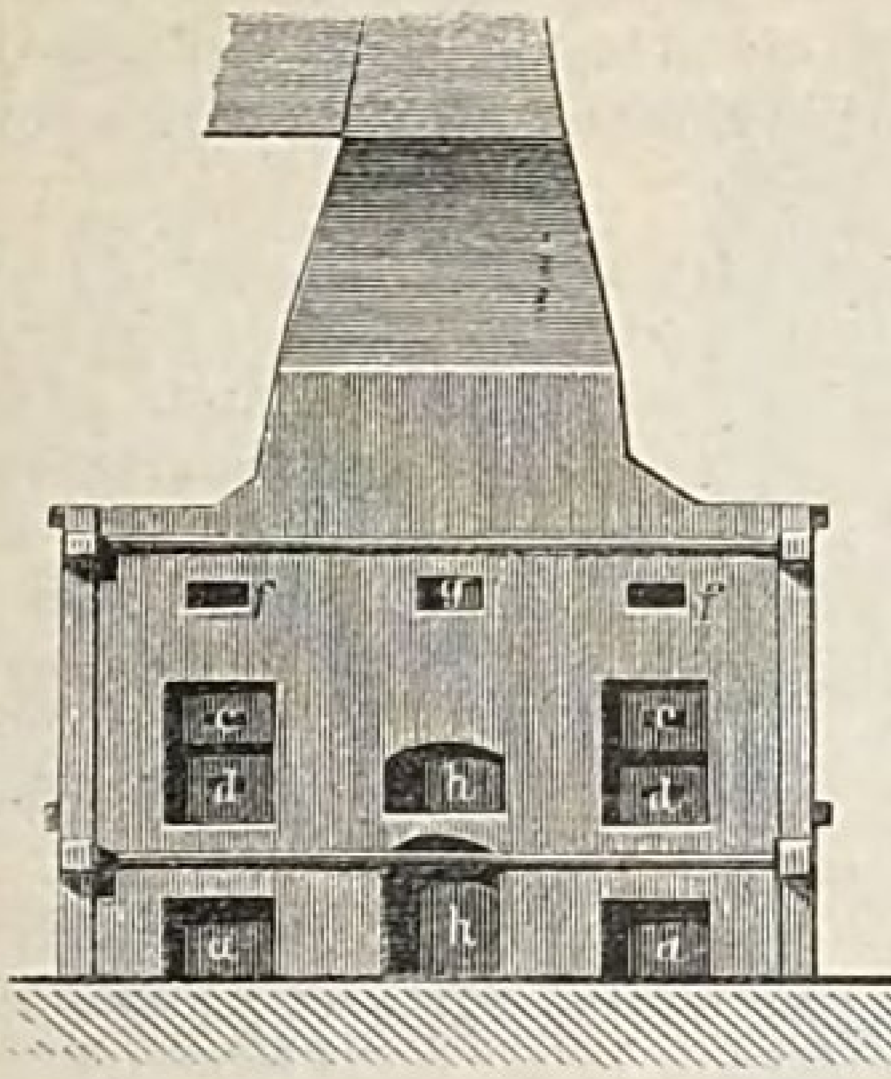
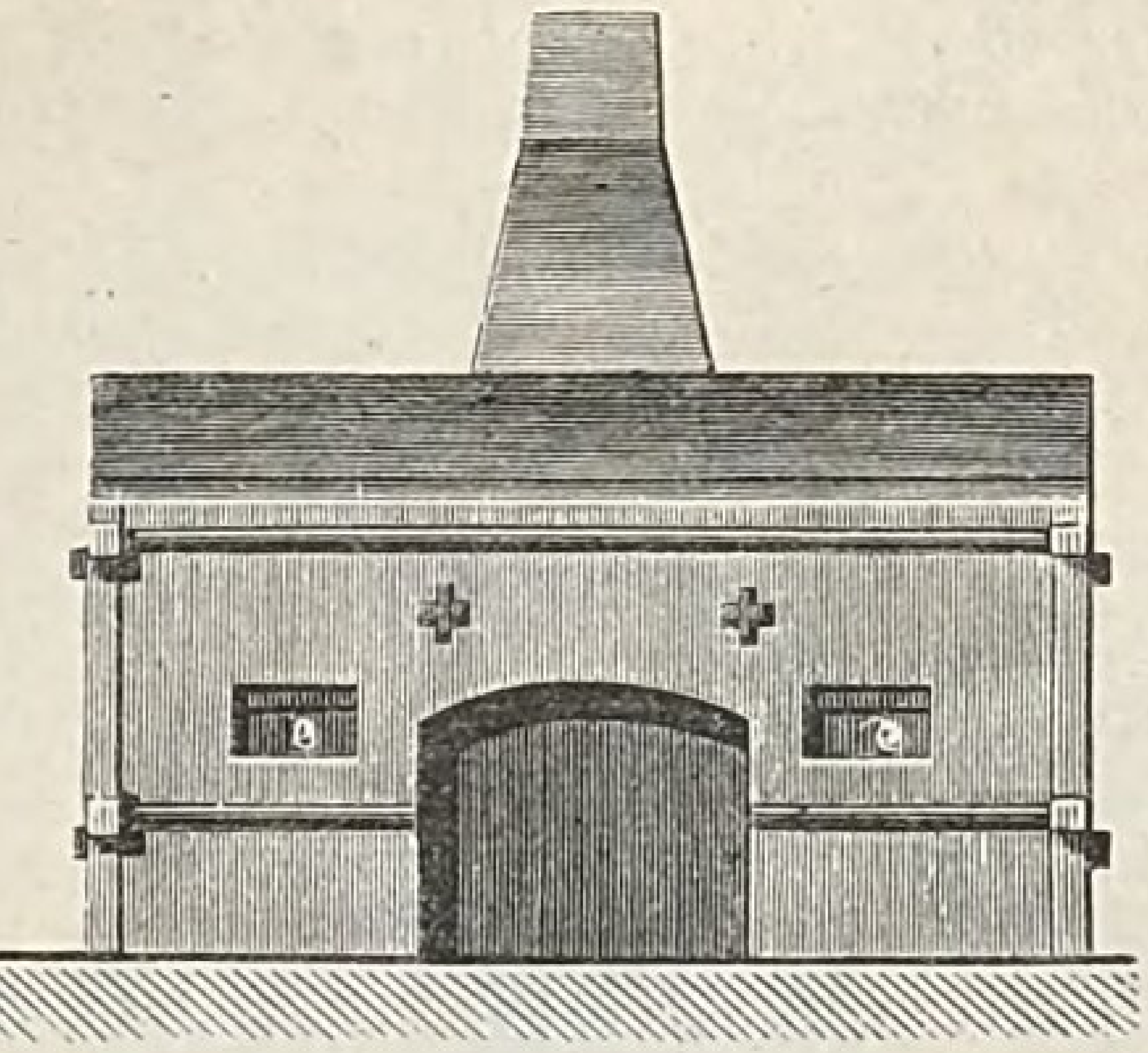


Fig. 130.



Zwei Reihen von je zwei oder vier Oefen stossen mit der Rückwand aneinander. *a* und *b* sind Oeffnungen zum Ausziehen der Abbrände, *f* Oeffnungen zum Einwerfen der Erze (die aus 80 Proc. Pyrit und 20 Proc. Kupferkies bestehen und gegen 50 Proc. Schwefel enthalten). *c*, *d*, *e*, *i* sind Oeffnungen zum Durchrühren der Erze und zur Beförderung des Luftzuges, *g* sind die erwähnten

Fig. 131.

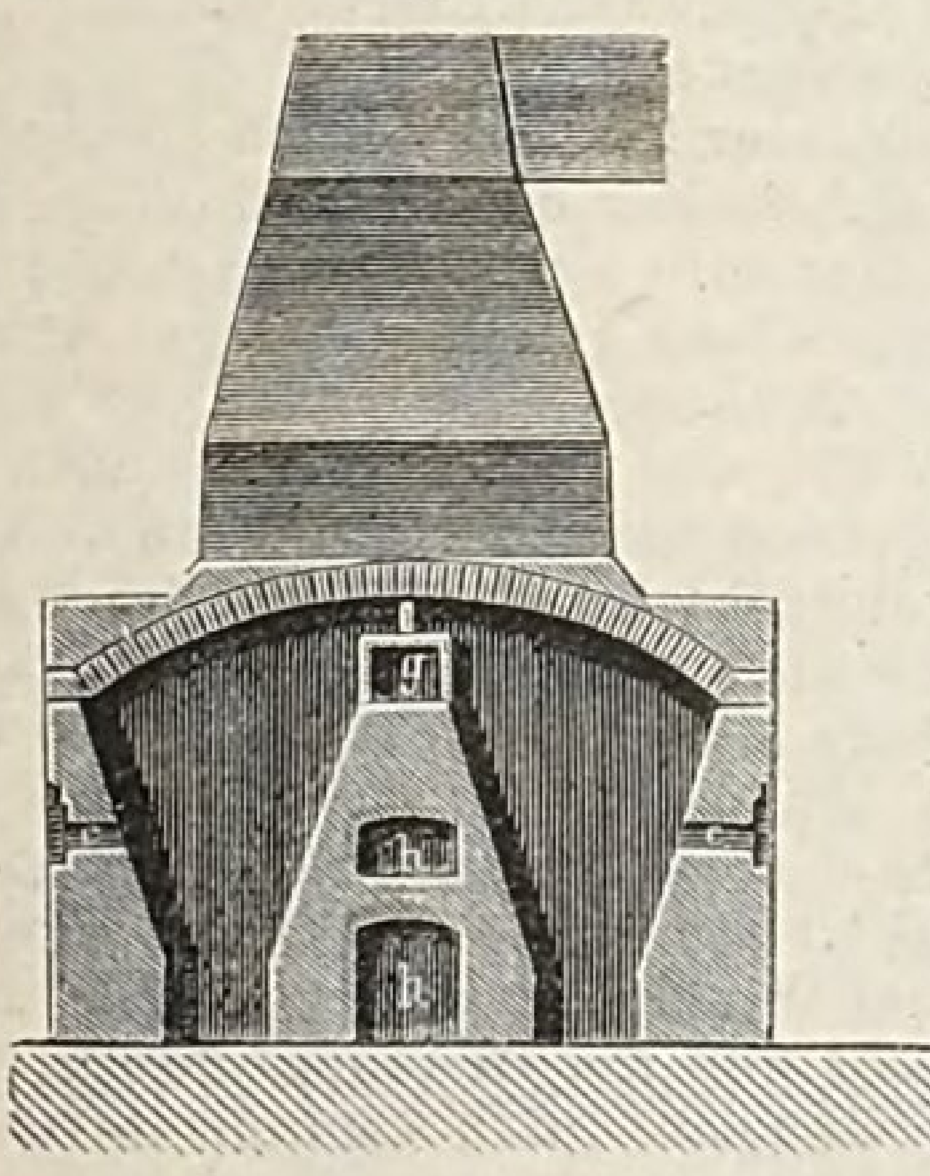
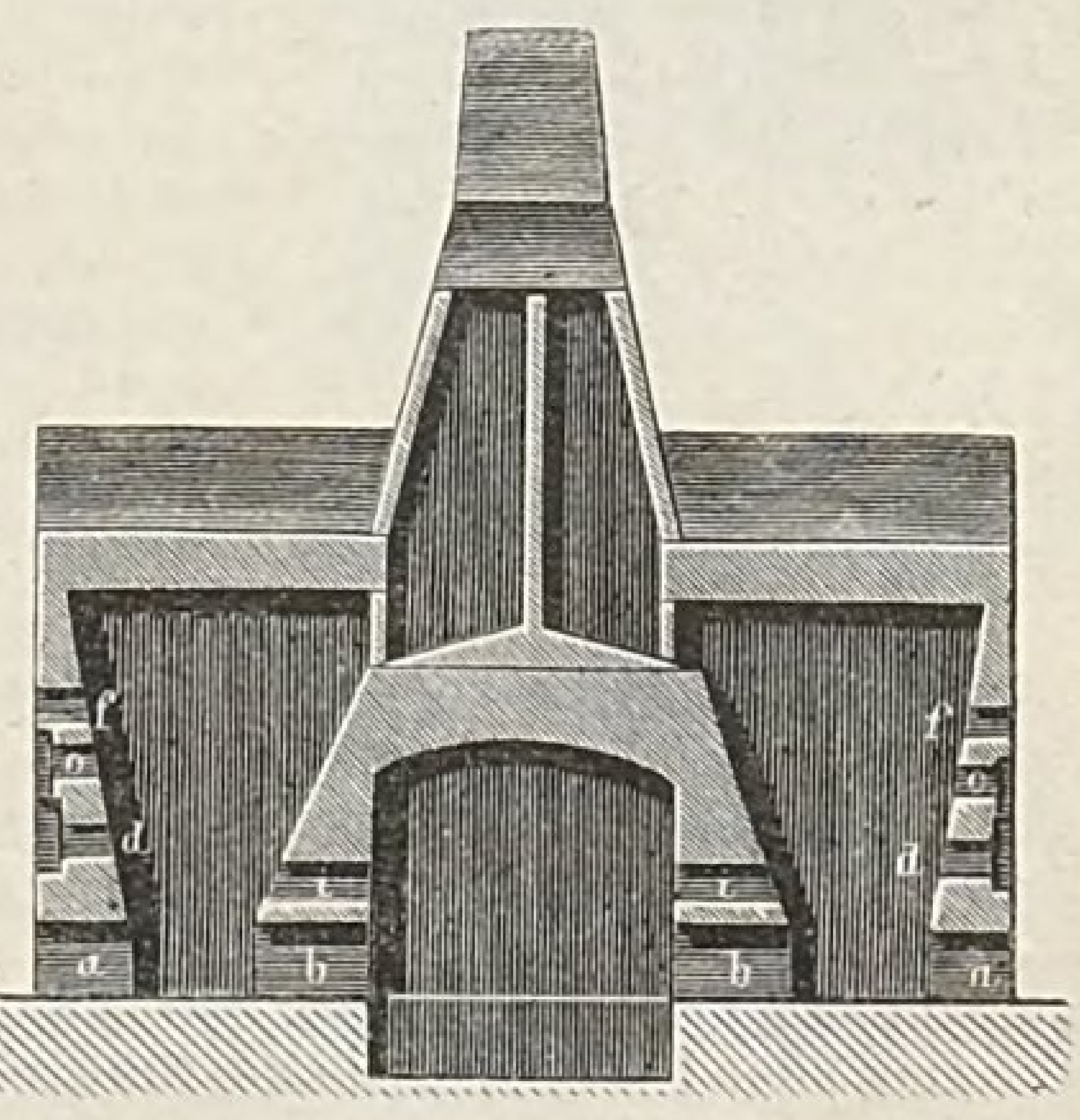


Fig. 132.



Salpeterkanäle. In die Räume *h* stellt man in Vorrath gefüllte gusseiserne Salpeterkästen ein. In 24 Stunden röstet man 2700 Kilogrm. Erz und verbraucht hierbei 50 Kilogrm. Salpeter.

Sind die Kilns neu erbaut, so wärmt man sie durch allmählich verstärktes Holzfeuer, welches man auf der Ofensohle anbringt, einige Tage an, bringt dann bis 10 Centim. unter der Thür geröstetes Erz hinein und erhält auf diesem Erze so lange ein starkes Flammenfeuer, bis die Ofenwände, vorzüglich das Gewölbe, rothglühend geworden sind. Ist dieser Zustand eingetreten, so bringt man etwa 9 bis 12 Centim. hoch rohes Erz in Wallnuss- bis Faustgrösse auf das geröstete Erz. Das rohe Erz entzündet sich durch die Ofenhitze und das Holzfeuer und röstet ab. Die Dämpfe leitet man so lange ins Freie, als noch Holzfeuer vorhanden. Ist dieses abgebrannt und das Erz in vollständiges Glühen versetzt, so werden die Dämpfe den Kammern zugeführt. Man fährt nun in der Weise fort, dass man unten so viel geröstetes Erz auszieht, als man oben rohes nachwirft. Die Oefen werden in der Weise behandelt, dass man in 24 Stunden jeden drei Mal entleert und frisch besetzt und drei Mal nachsieht; es werden alle 2 Stunden zwei Oefen frisch besetzt und zwei andere nachgesehen. Das Nachsehen geschieht 4 Stunden nach

dem Besetzen und besteht in einem Durchbrechen des Erzes mittels eiserner Stangen, damit die Luft gehörigen Zutritt erhält. Die zur Oxydation des Schwefels erforderliche Luft tritt nämlich zum grossen Theile durch das geröstete Erz von unten hinzu; die etwa fehlende wird durch die in den Seitenthüren befindlichen Schieber zugeführt. Der Natronsalpeter wird in gusseisernen Kästen mit Schwefelsäure von 60° B. übergossen und in die Kanäle gestellt. Diese werden nach Verlauf von 4 Stunden mit frischen Salpeterkästen versehen, so dass jeder Kanal in 24 Stunden sechs Mal frisch besetzt wird. Bei dem Rösten hat man hauptsächlich darauf zu sehen, dass das Feuer nicht nach unten geht und so ein Zusammenschmelzen der Masse verursacht. Man darf deshalb das Erz nicht zu dicht auf einander bringen, also nicht Erz von zu kleinem Korn nehmen.

In den Schwefelsäurefabriken in Marseille wendet man Pyritbrennöfen mit Rost an, deren Construktion aus Fig. 133 und 134 sich ergibt. Sie bestehen aus zwei Herden *A*, zwischen welchen eine Pfanne aus Sandstein oder Gusseisen *B* liegt, die zur Aufnahme des Gemisches von Natronsalpeter und Schwefelsäure dient. Die Gase des einen Herdes, durch eine Zunge von dem übrigen Herd getrennt, damit die Salpeterpfanne nicht überhitzt werde, kommen mit den übrigen Gasen erst kurz vor ihrem Austritt aus dem Ofen zusammen. Schlitze in den Thüren führen die erforderliche Luft zu. Jeder Herd wird mit 150 Kilogrm. Pyritstücken von Kartoffelgrösse beschickt. Ein Ofen mit zwei Herden röstet in 24 Stunden 2000 Kilogrm. Pyrit.

Fig. 133.

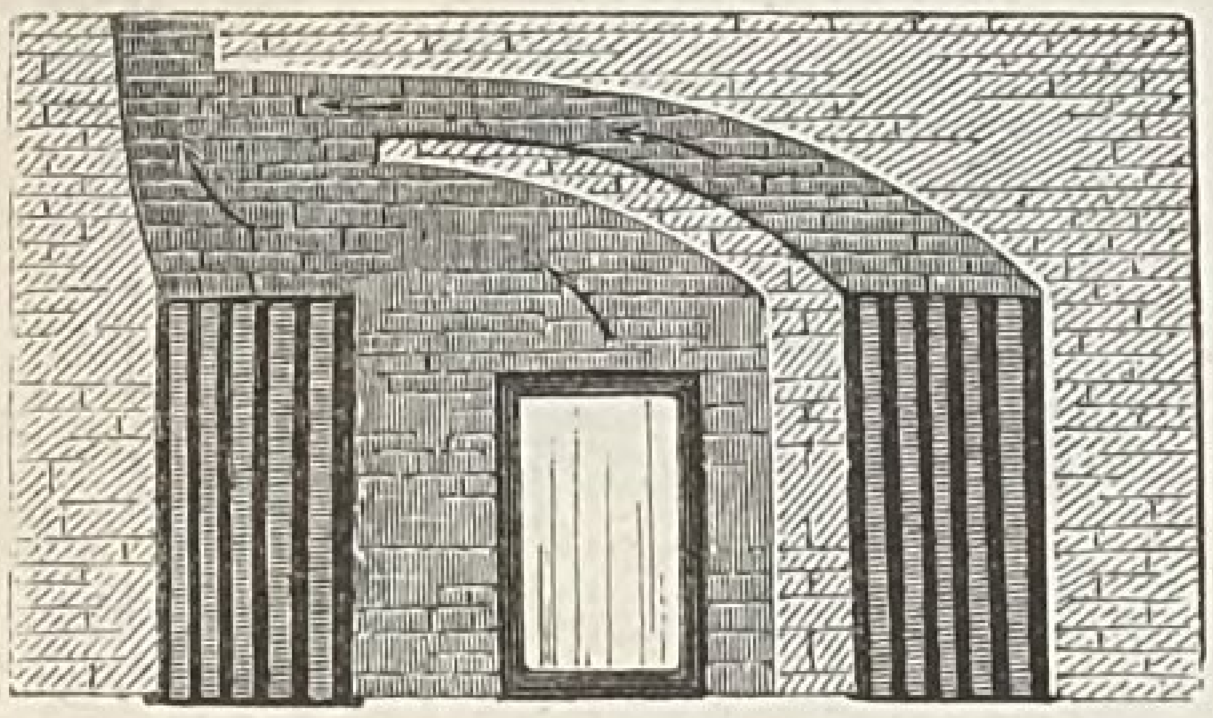
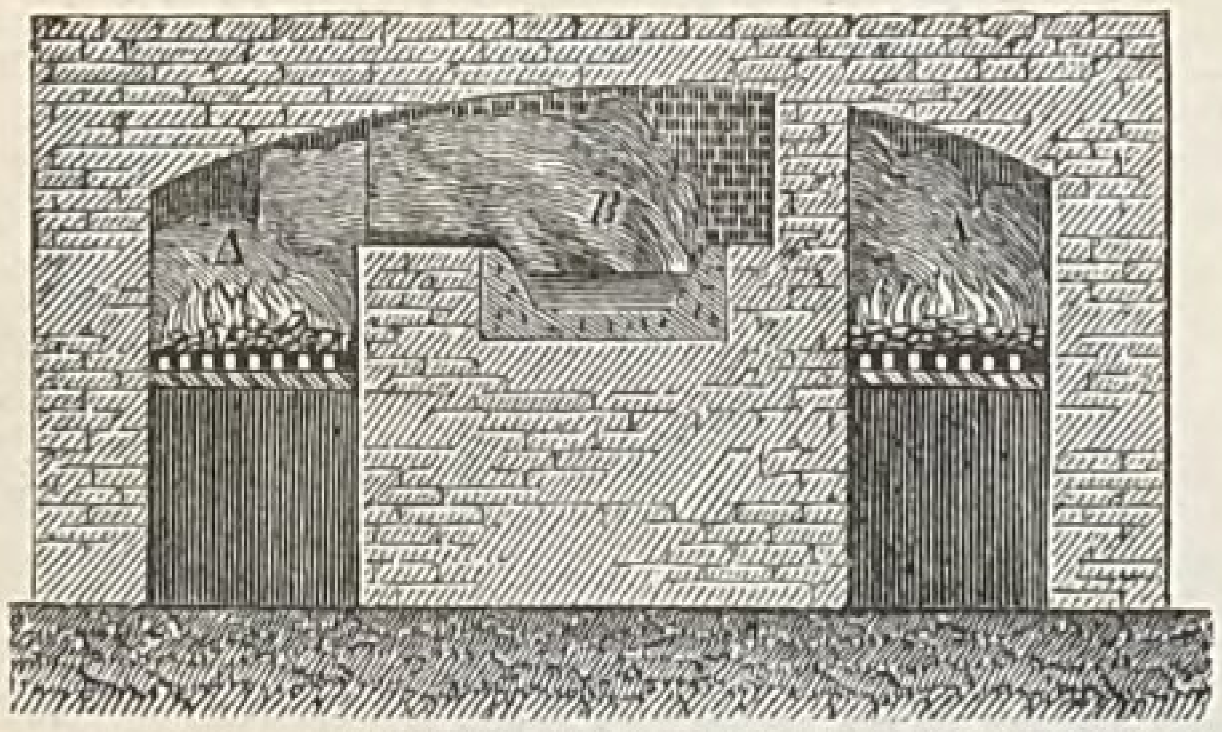


Fig. 134.



Beim Röstofen von Gerstenhöfer (Terrassenofen, Schüttofen) fällt das zerkleinerte Erz durch mit cannelirten Walzen versehene Vertheilungstrichter auf thönerne Träger und rutscht von einer Etage auf die andere, wobei dasselbe durch die glühenden Ofenwände, welche vorher durch Feuerung auf einem wegnehmbaren Rost erhitzt sind, entzündet wird und unter Einfluss seitlich eintretender Ströme heisser Gebläseluft oder gewöhnlicher Zugluft fortröstet. Das auf die Sohle des nach unten zusammengezogenen Ofens gefallene Röstgut wird durch eine seitliche Oeffnung ausgezogen. In dem Röstraum *A* (Fig. 135 und 136 S. 277) befinden sich ausser den 3 obersten Erzvertheilern *m* 15 Reihen Erzträger *n*, jede abwechselnd mit 6 und 7 Stück aus Meissner Thon (zusammen 100 Stück). Die Träger mit entsprechenden Ausschnitten legen sich auf Vorsprünge der Lagersteine an der Vorder- und Hinterwand auf, zwischen denen sich die Steine befinden. Die Röstgase aus *A* gelangen durch den Fuchs *e* (Fig. 137, S. 278), den Abzugskanal *B* und Kanal *g* in die Flugstaubkammer *C* und *E*, von da in die Schwefelsäurekammern. *D* ist ein überwölbter Gang durch die Flugstaubkammern *E*, in welchem man zu den Ventilen im Windkasten kommen kann, mittels deren man den Windzutritt in den Ofen durch den Kanal *l* und die Oeffnung *a* (Fig. 135 und 136 S. 277) regelt. Der sich in *B* ansetzende Flugstaub kann durch Oeffnungen *q* im Gewölbe mittels langer Spiesse beseitigt werden. Zur Einführung des Erzes durch die Schlitze *d* auf die obersten 3 Vertheilungsträger dient die Schüttvorrichtung darüber. Auf der Plattform des Ofens steht ein gusseiserner Kasten mit 9 Centim. breiten Füssen, dessen rechte und linke Wand gerade, die vordere und hintere eingeknickt ist. Nach der Aufstellung desselben wird zunächst die feuerfeste Mauerung innerhalb der Wände noch bis 9 Centim. unter seine obere Kante unter Offenerhaltung der Schlitzräume weiter geführt und die rechts von jedem Schlitz entstehende Kante so verbrochen gehalten, dass eine gekrümmte gusseiserne Platte, welche das Erz nach den Schüttwalzen leitet, sowohl in der Mauerung, als auch auf Ansätzen des Kastens eine Unterlage findet. Zum Schutz der Walzenlager vor direkter Berührung mit der feinen Masse der Beschickung und um den Schlitzdeckel ein hinreichendes Auflager zu gewähren, sind noch über jedes Walzenlager zwei gusseiserne Stücke gelegt, welche theilweise in einer Aussparung des Mauerwerks, theilweise mit einem dreiseitig prismatischen Ansatze auf der Platte ruhen. Die Schlitzdeckel haben 2 Handgriffe, verhindern den direkten Abfluss der Beschickung in die Zuführungschlitze und bewirken, dass die Beschickung nur allein zwischen Schüttwalze und Leitplatte hindurch in den Röstschacht gelangt, wodurch es möglich ist, dass die Beschickung

stets in gleicher Menge und nicht über eine gewisse Grenze hinaus in den Röstofen gelangt. Die zwei Ansätze, an die Vorderwand des Kastens angeschraubt, tragen je ein Lager für eine Welle, an welcher gehörigen Orts 3 Schrauben ohne Ende sitzen, deren Windungen in die Zähne der Räder eingreifen. Die Schrauben sind auf die Welle mit einem Stift gekeilt, welcher im Querschnitt zum Theil in einer Nute der Welle, zum Theil in der Nabe der Schraube sitzt. Die auf der einen Seite über das Lager hinausragende Welle trägt hier noch das Triebrad für einen Laufriemen, welcher die Kraft auf die Welle überträgt und die Bewegung der Schüttwalzen vermittelt. Ein auf den eisernen Kasten aufgesetzter hölzerner Rumpf versieht, wenn gefüllt, längere Zeit die Schüttvorrichtung.

Fig. 135.

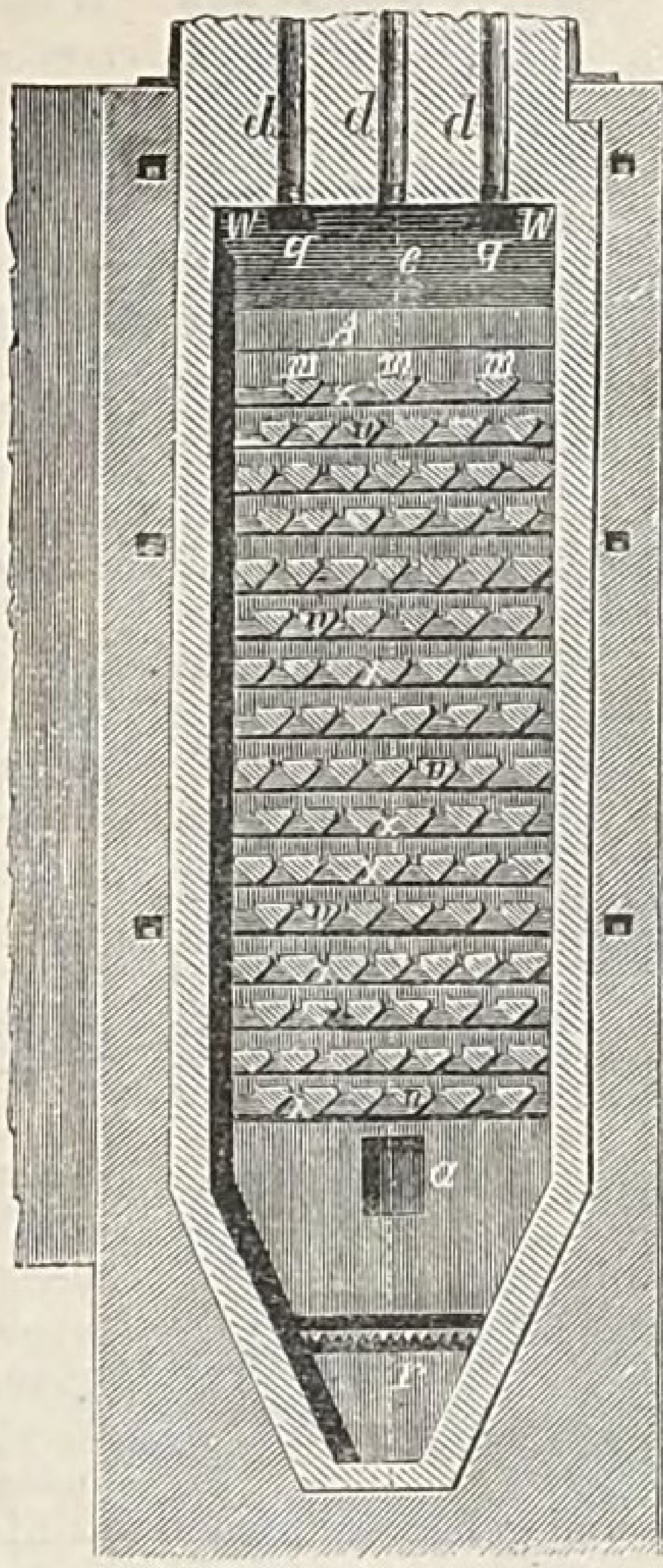
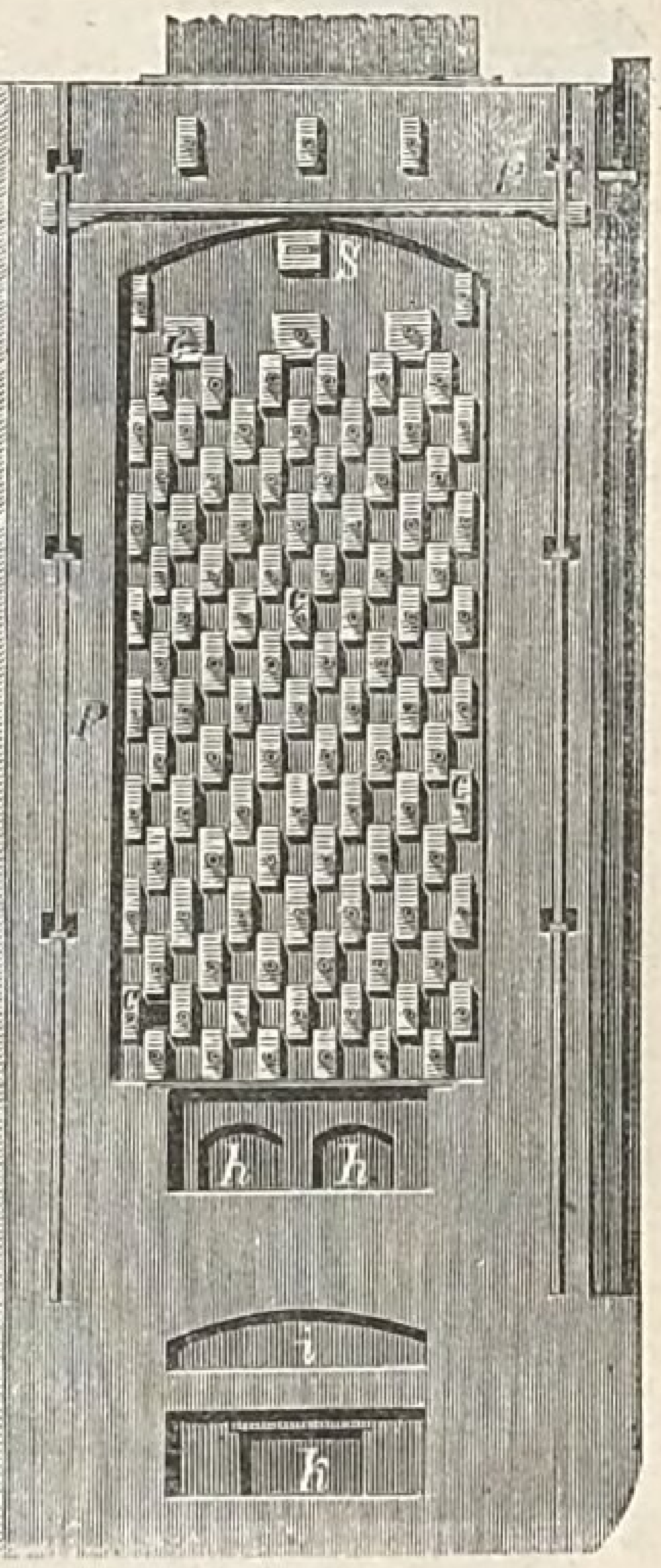


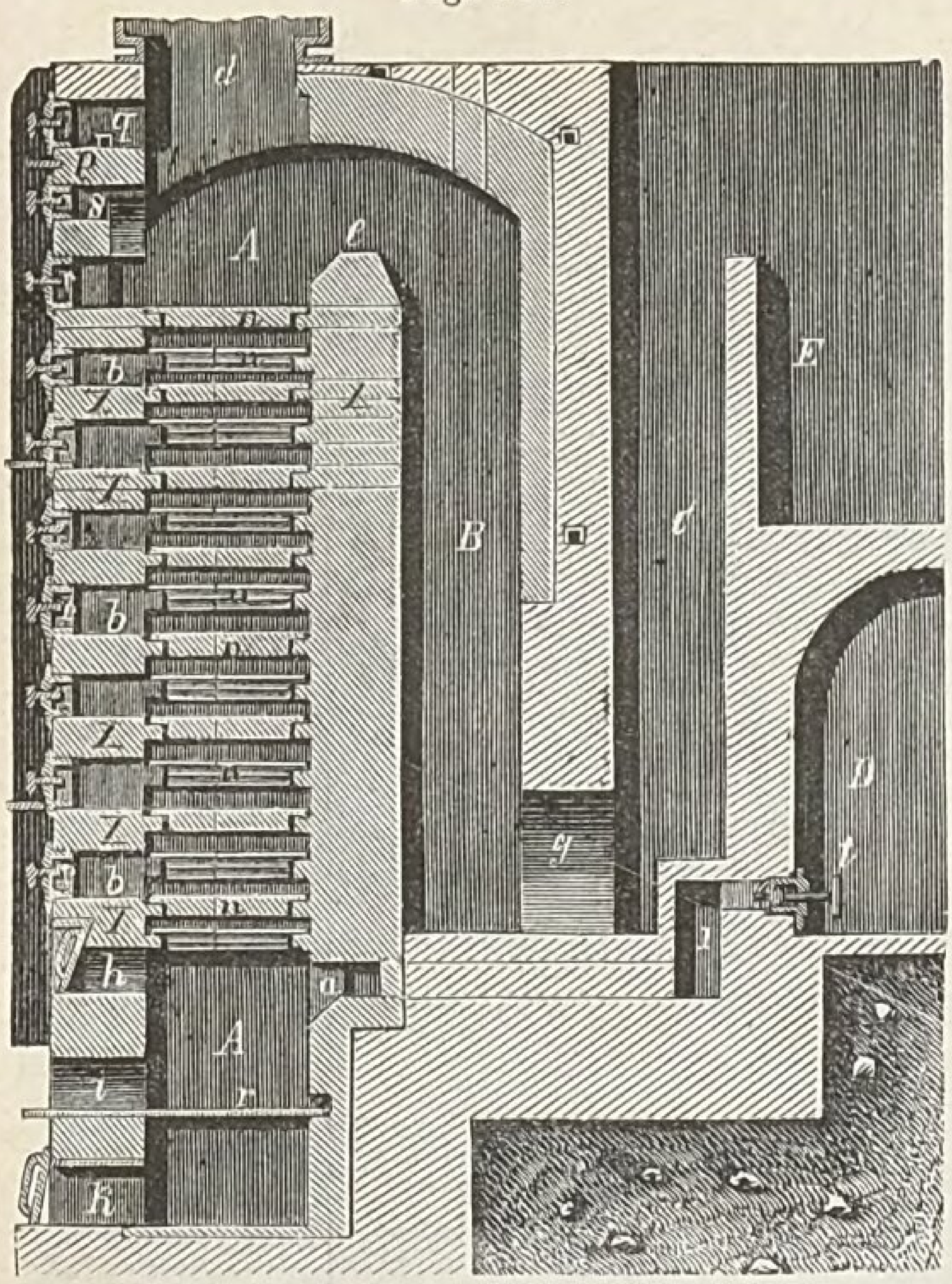
Fig. 136.



Behufs Inbetriebsetzung des Ofens bringt man durch die mittlere Oeffnung *i* 15 bis 16 Roststäbe *r* ein, verschliesst *i* mit Backsteinen und Lehm, füllt die Lücken zwischen den einzelnen Roststäben an der Aussenseite mit Gestübbe, bringt durch *h* Kohlen auf den Rost und entzündet dieselben durch ein Holzfeuer von unten, während die oberen Oeffnungen *h* mit Eisenplatten dicht verschlossen werden, die Ausziehöffnung *k* aber offen bleibt. Damit die Erzträger nicht springen, muss der Ofen während etwa 3 Wochen ganz allmählich in Weissgluth versetzt werden, wobei man die Feuergase nach Verschliessung des Kanals *g* nicht in die Bleikammern, sondern durch einen seitlichen Kanal in eine Esse leitet. Die Träger erhält man 2 Tage in Weissgluth und lässt dann die Schüttwalzen an (1 Umgang in 5 Minuten). Schon mit dem Beginn des Anwärmens ist die Schüttvorrichtung gefüllt worden, um zu verhindern, dass die Feuergase durch die Schlitze *d* entweichen. Durch die Bewegung der Walzen füllen sich die Erzträger allmählich mit der Beschickung bis zum natürlichen Böschungswinkel derselben und man feuert so lange noch fort, bis man durch *c b* beobachtet hat, dass ungefähr die vierte Querreihe der Träger von unten sich zu füllen beginnt. Es wird alsdann ein Roststab nach dem andern herausgezogen, die entstandene Lücke durch Stein und Mörtel verschlossen, bis die provisorische Oeffnung *i* gänzlich geschlossen ist. Der Aschenraum wird sodann gereinigt und das Ventil *m* behufs Windzuführung durch *a* geöffnet. Das Füllen mit Beschickung dauert bei dem obigen Walzengange etwa $6^2/_3$ Stunden. Nach Anlassen des Windes lässt man die flüchtigen Röstprodukte noch einige Schichten durch die Esse abziehen, erst dann öffnet man die Oeffnung *g* und verschliesst die zur Esse führende Oeffnung. Wie aus Vorstehendem hervorgeht, fällt die Röstmasse durch die Schlitze *d* zunächst auf die obersten Träger, sammelt sich auf denselben so lange an, bis sich der der Röstmasse zukommende natürliche Böschungswinkel hergestellt hat; dann rutschen die weiter ankommenden Theilchen der Beschickung auf den schiefen Ebenen der Böschung ab, füllen die Träger der nächstfolgenden Reihe, bis der natürliche Böschungswinkel entstanden ist u. s. f. Was die Gleichmässigkeit der Abröstung betrifft, so steht der Gerstenhöfer'sche Ofen den anderen Schachtöfen und besonders auch den Muffelöfen weit voraus, indem sich, wie dies bei anderen Oefen nicht den Fall ist, in allen Horizontalschnitten des Röstraumes gleichviel Beschickung in derselben Zeit aufhält. Es muss die Beschickung in hinreichend feiner Form aufgegeben werden, damit in der kurzen Zeit die Abröstung vor sich gehen und die nöthige Hitze zur weiteren Röstung durch Oxydation des Schwefels entwickelt werden kann. Die höchste Temperatur im Ofen befindet sich bei einer Durchsetzmenge von 5000 Kilogrm. in 24 Stunden,

womit sich die Geschwindigkeit der Schüttwalzen und die dem Ofen in der Minute zugeführte Beschickung bestimmt, ziemlich in der Mitte des Schachtes, nach oben hin geht sie in schwache Rothglut über, während die untersten Träger gar keine Glut mehr zeigen. Bei Zutritt von zu viel kalter Luft rückt die Glut aufwärts, bei zu wenig Wind geht sie abwärts und der Ofen geht im ersteren Falle zu kalt, im letzteren zu heiss. Bei normalem Gange muss sich in der heissesten Zone beinahe Weissglut befinden, wonach man bei eintretenden Unregelmässigkeiten entweder Wind absperrt oder die Schüttwalzen sich schneller drehen lässt. Tritt durch zu rauhe Oxydation Sinterung ein, so muss man die rohen Materialien mit bereits gerösteten ersetzen. Der Gerstenhöfer'sche Ofen gewährt den grossen Vortheil, dass arme Erze ohne Brennstoff geröstet werden können und dabei reiche Gase von constanter Zusammensetzung entstehen.

Fig. 137.



Der Röstofen von Hasenclever und Helbig[1] (Fig. 138 S. 279), eine Abart des von ihnen im Jahre 1871 construirten Ofens, ermöglicht es, Erzklein ohne Zuhilfenahme von Stückkies zu verbrennen. Das Erz wird durch die Trichter *a* aufgegeben und nach der Röstung bei *h* in dem Maasse entfernt, als frischer Kiesschlieg aus den Trichtern nachrollt. Die in den Ofen tretende Luft streicht über die Erzschichten auf den unteren 4 bis 5 Platten aufwärts, wärmt sich dabei vor, verlässt mit etwas Schwefligsäure gemengt, den Ofen, steigt in einem Kanal empor, erwärmt sich hier noch an vorhandenen Gasabführungsröhren, tritt dann oben in den Ofen, zieht nach unten, die heissen Röstgase treten aus dem Röstofen in zwei schachtförmige Kanäle und gehen dann nach der Bleikammer.

Grosser Verbreitung erfreut sich wegen der Einfachheit in der Construktion, vollständiger Abröstung und Entbehrlichkeit von Brennmaterial der Plattenofen von Malétra in Rouen. In diesem Ofen (Fig. 139 S. 279 zeigt denselben im Längendurchschnitt) wird der den aufwärtssteigenden Gasen entgegengeführte Feinkies von Platte zu Platte hinabgearbeitet und rutscht nicht selbständig wie in dem Ofen von Gerstenhöfer und von Hasenclever-Helbig. Um ihn in Betrieb zu setzen, dient der Rost *a* mit Feuerthür *b*, die man jedoch vermauert, sobald der Ofen weissglühend geworden ist. Man beschickt die Platten *a*, *b*, *c*, *d*, *e* und *f* mit Feinkies durch die Arbeitsthüren *h*, *i* und *k*, worauf der Kies sich sofort entzündet. Die Röstgase ziehen, wie es in der Zeichnung angedeutet, über alle Platten hin, gehen durch den Fuchs *n* in die Flugstaubkammer und durch *o* nach der Bleikammer. Alle zwei Stunden wird das Erz von einer Platte auf die andere bewegt. Der Ofen eignet sich namentlich für Feinkies.

Den Pyriten (im weiteren Sinne) sind fast durchweg kleine Mengen fremder Stoffe beigesellt, welche die Reinheit der daraus dargestellten Schwefelsäure beeinträchtigen. Man unterscheidet auch im Handel, namentlich in England zwischen *pyrites acid* (Säure aus Kies) und *brimstone acid* (Säure aus Schwefel), welche letztere theurer ist. Es ist bekannt, dass die Entdeckung des Selen's mit der Anwendung des Schwefelkieses in der Schwefelsäurefabrikation innig zusammenhängt; es wurde i. J. 1817 von Berzelius in dem Bodensatze (Schlamme) der Bleikammern der Fabrik zu Gripsholm in Schweden entdeckt, wo man Pyrite aus Fahlun zur Erzeugung der Schwefligsäure röstete. 1862 wurde im Flugstaube von Kiesen nebst Selen von Crookes und Lamy ein neues Element, das dem Blei in vieler Hinsicht ähnliche Thallium entdeckt (J. 1863. 210). Bei Anwendung von Zinkblende zur Erzeugung der Schwefligsäure kann der sich bildende Flugstaub Gallium enthalten. Auch Tellur findet sich

1) J. 1871. 214; 1876. 297; 1878. 302.

den Röstgasen gewisser Pyrite beigemengt. Das Arsen der Kiese entweicht beim Rösten als Arsenigsäure, welche mit der Schwefligsäure in die Bleikammern gelangt und dort die Schwefelsäure verunreinigt. Verwendet man solche Säure zur Sodafabrikation, so geht das Arsen theilweise in die Salzsäure und die Soda über. Ist beim Verzinnen des Eisens, wo das Metall, ehe es in das Zinnbad getaucht wird, mit verdünnter Schwefelsäure gebeizt werden muss, um

Fig. 138.

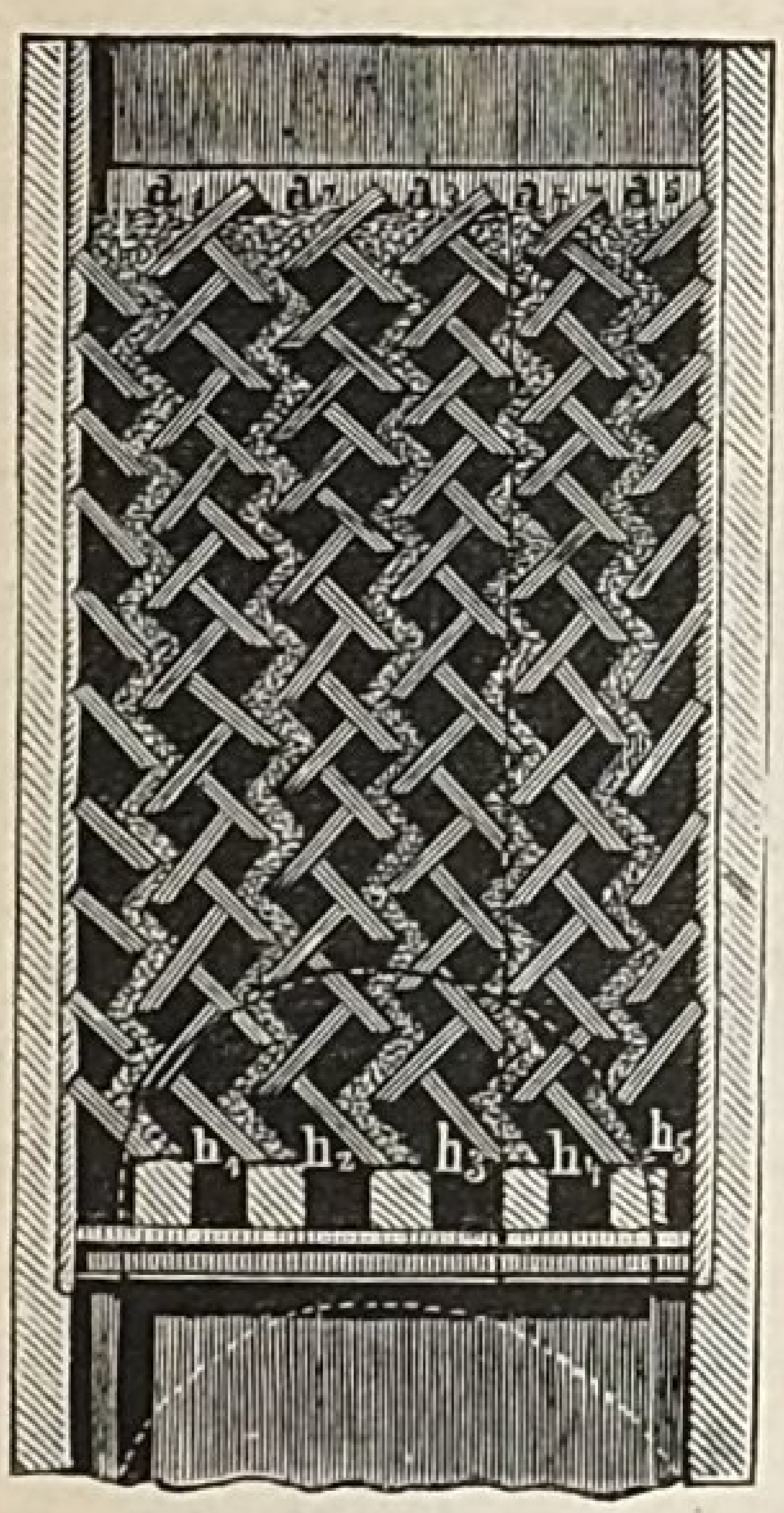
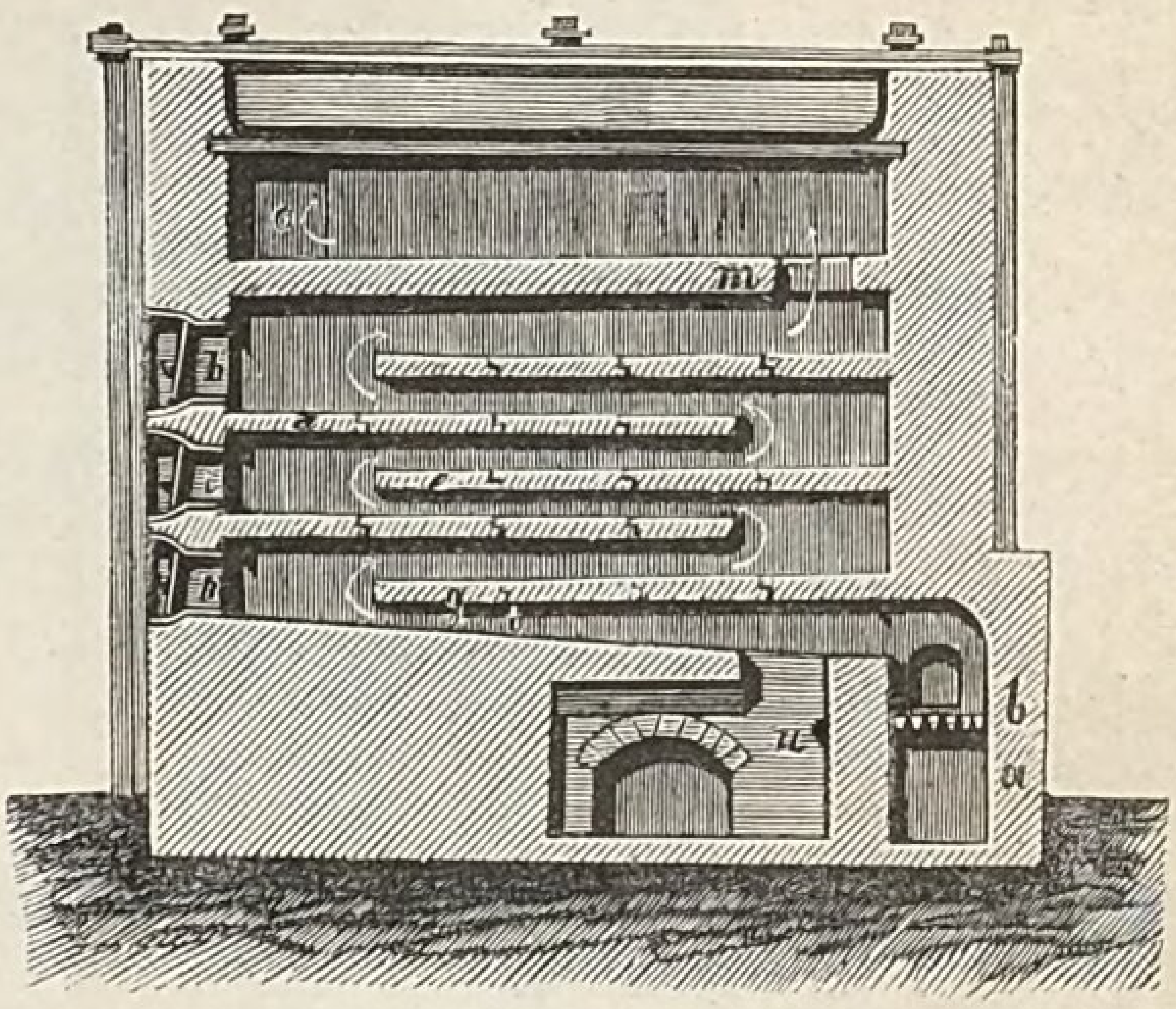


Fig. 139.



dem Eisen eine metallische Oberfläche zu geben, die angewendete Schwefelsäure arsenhaltig, so setzt sie auf dem Eisen hier und da Arsen ab und an diesen Stellen haftet das Zinn nicht. Dass die Schwefelsäure, die bei technisch-pharmaceutischen Präparaten (Weinsäure, Citronensäure) oder bei der Fabrikation von Essig verwendet werden soll, kein Arsen enthalten darf, liegt auf der Hand. Denn das Arsen verläuft sich zuweilen in Stoffe, wo man dessen Gegenwart am wenigsten vermuthen sollte.

Zum Rösten der Blende[1]) eignet sich namentlich der Ofen von Eichhorn und Liebig. Derselbe besteht aus einer grösseren Anzahl vollkommen von einander getrennter 6- oder mehrsohliger Röstkammern *r* (Fig. 140 u. 141 S. 280), welche durch die einem Generator *G* entnommenen, die Züge *n* durchstreichenden Feuergase von aussen geheizt werden. Um die Wärme in den langgestreckten Feuerzügen genügend vertheilen zu können, wird an drei verschiedenen Stellen durch Kanäle *l* erwärmte Verbrennungsluft den Generatorgasen zugeführt.

Die auf der Decke des Ofens durch die ausstrahlende Wärme des Mauerwerkes vorgewärmte Blende gelangt durch den Trichter *t* jeder einzelnen Röstkammer auf die oberste Sohle und wird dort gleichmässig ausgebreitet. Von da wird das Erz nach 6- bis 8-stündigem Verweilen auf die zweite Sohle gebracht, nach derselben Zeit nach der zunächst darunter liegenden Sohle, durch die bald hinten, bald vorn liegenden Unterbrechungen *a* des Bodens weiter befördert, während die oberen Sohlen durch den Trichter immer wieder mit neuem Erze beschickt werden. Das Erz verweilt demnach, je nach seiner Beschaffenheit, 36 bis 48 Stunden im Ofen, ehe es abgeröstet durch den Abfallkanal *k* den Ofen verlässt und in den Abkühlungsraum *o* fällt.

1) J. 1882. 273; 1883. 197 u. 262; 1884. 220. 270 u. 280.

Zur Erreichung einer vollständigen Abröstung auf der 6. Sohle muss die zugeführte Luft stark vorgewärmt werden. Zu diesem Zwecke sind die Ofenöffnungen möglichst luftdicht verschlossen, so dass die Röstluft gezwungen ist, ihren Weg durch ein unter jeder Röstkammer angebrachtes Rohr *e* zu nehmen und so, in den in der

Fig. 140.

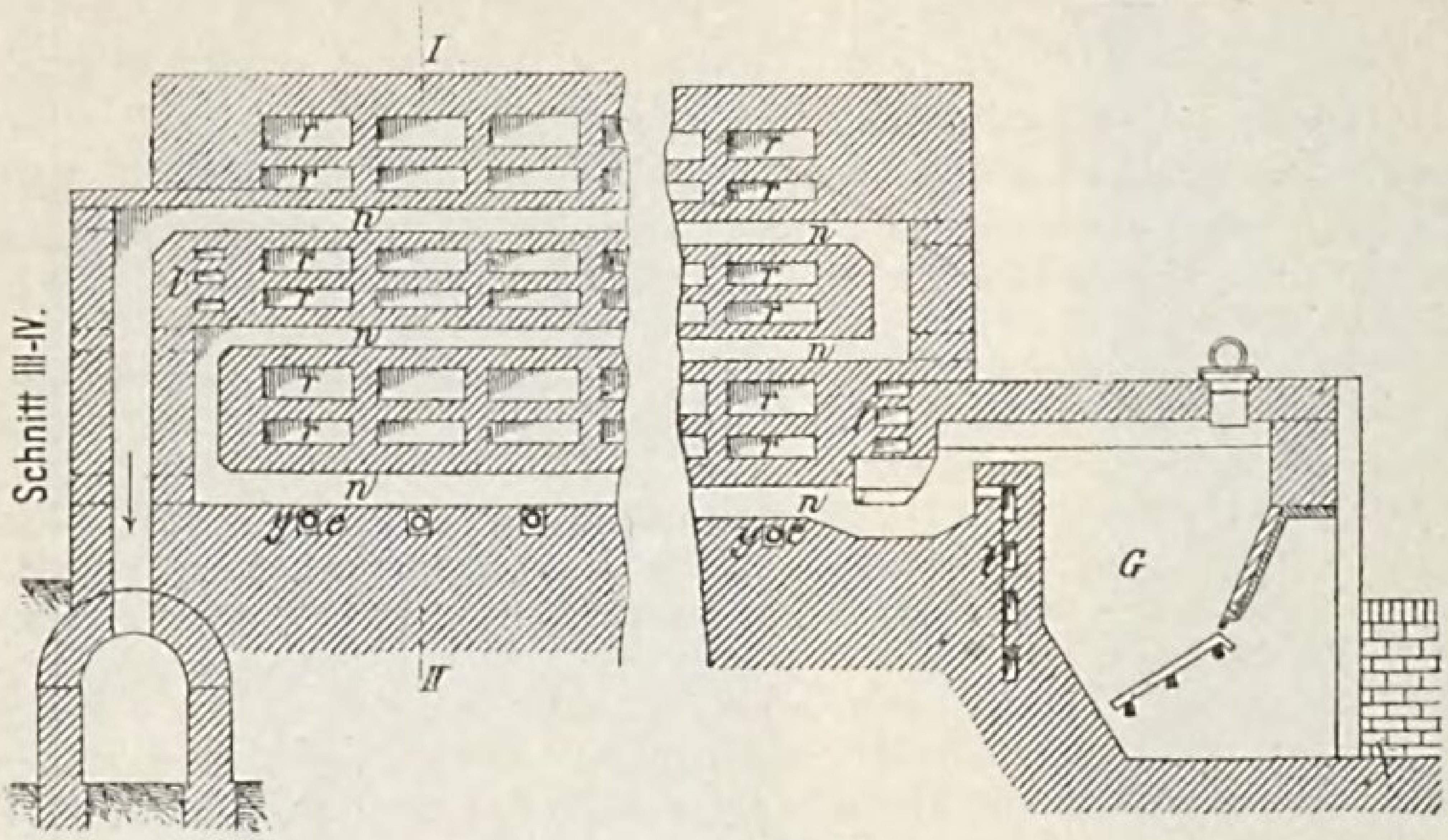
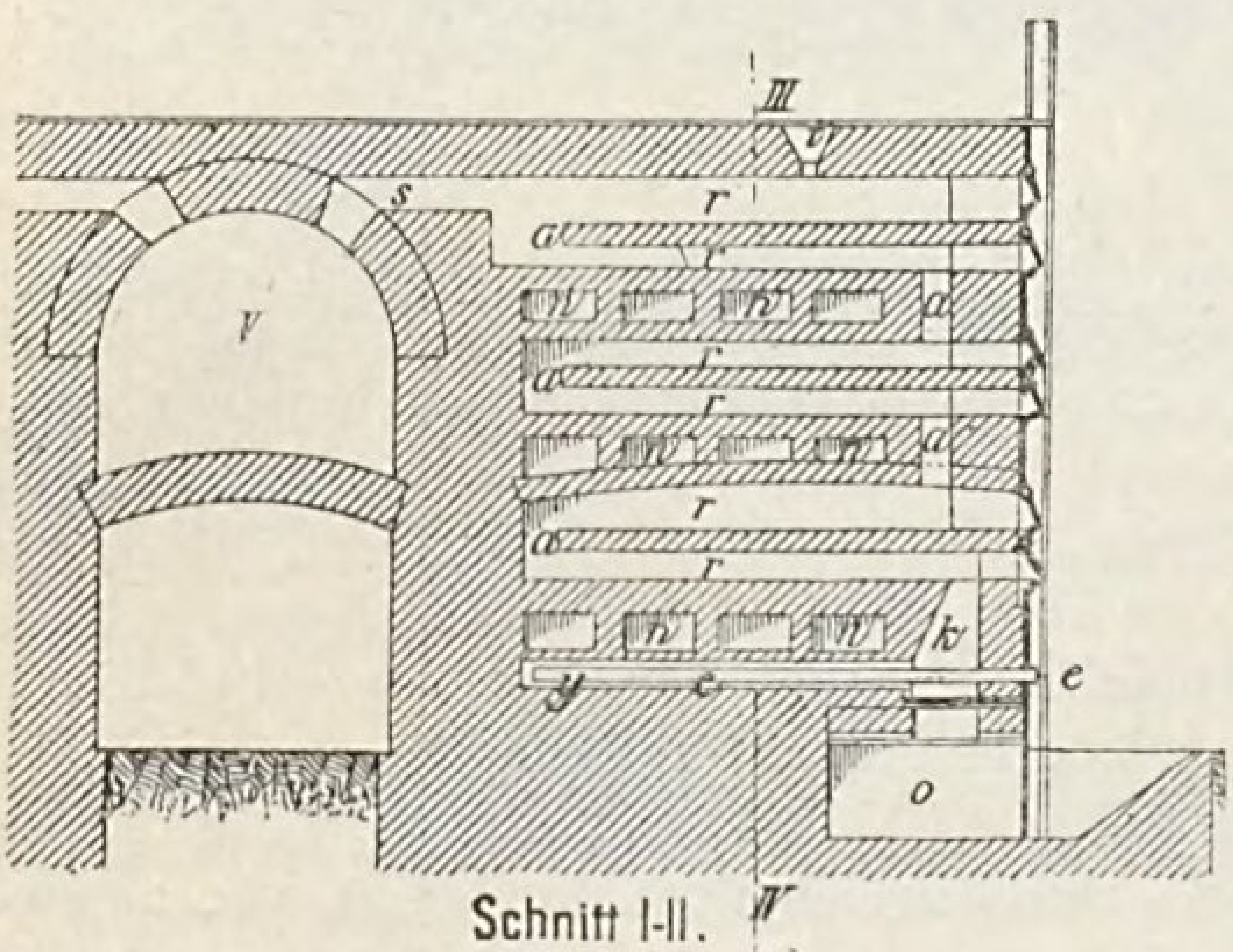


Fig. 141.



Sohle des untersten Feuerzuges ausgesparten kleinen Kanälen *y* herstreichend, stark erhitzt wird. Die Zuströmung der Luft kann für jede Röstkammer durch einen an der Mündung des Rohres *e* angebrachten Schmetterlingsschieber genau regulirt werden. Die erhitzte Röstluft nimmt ihren Weg durch den Abfallkanal *k* über die Erzlagen — entgegengesetzt der Bewegung derselben — hinweg, hierbei immer an Schwefel reichere Beschickung antreffend, durch deren Oxydation sie sich mit Schwefligsäure sättigt, und gelangt endlich durch den Kanal *s* zu der sämmtlichen Röstkammern gemeinsamen Flugstaubkammer *V*, aus welcher die Röstgase ihren Verwendungszwecken zuströmen.

In einem solchen Ofen werden in 24 Stunden etwa 3 Tonnen geröstete Blende durchgesetzt, also für jede Abtheilung etwa 333 Kilogrm. Alle 6 Stunden wird an derselben Abtheilung eine Ladung gezogen und bleibt die Blende 36 Stunden in dem Ofen. In den auf einander folgenden Abtheilungen zeigte die Blende folgende Schwefelgehalte:

Rohes Erz . . .	31,2	31,2	31,2	31,2
Obere Sohle . .	28,0	23,8	24,3	24,2
2. Sohle . . .	24,8	22,7	19,7	21,5
3. Sohle . . .	16,1	16,5	12,3	17,3
4. Sohle . . .	8,8	12,5	9,9	?
5. Sohle . . .	7,8	7,8	5,4	5,6
Unterste Sohle .	0,96	0,9	1,29	1,33

Kiesröstöfen mit mechanischen Rührwerken[1]) wurden von der Gesellschaft Vieille Montagne, Walker u. A. angegeben. Der dadurch bedingten Ersparniss an Handarbeit steht die theuere Herstellung und Unterhaltung gegenüber.

Die Bleikammern. 2) Die Bleikammern. So lange als man bei der fabrikmässigen Darstellung der Schwefelsäure gezwungen ist, die zu ihrer Bildung erforderlichen Stoffe in Gasgestalt, insbesondere den Sauerstoff in Gestalt von atmosphärischer Luft anzuwenden, sind grosse Kammern unerlässlich, die wohlfeil herzustellen, gasdicht und von einem Material sein müssen, welches von den nitrösen Gasen und Dämpfen und von Schwefelsäure nicht angegriffen wird.

Unter den vielen Rohstoffen, die als Material in Vorschlag gebracht wurden, ist nur einer den meisten Anforderungen entsprechend, nämlich das Blei. Die in neuerer Zeit empfohlenen Ersatzstoffe des Bleies, das vulkanisirte Kautschuk und die Guttapercha verdienen jedoch auch Beachtung[2]).

Ueber die Sorte Blei, welche zur Herstellung der Bleikammern besonders sich eignet, sind von Calvert und Johnson (J. 1863. 210) Versuche angestellt worden. Man nimmt gewöhnlich an, dass die Metalle von einer Säure um so schwieriger angegriffen werden, je reiner sie sind. Von dieser Annahme geht man auch bezüglich des Bleis in der Praxis allgemein aus, indem die Fabrikanten sich bemühen, namentlich zu den Bleikammern möglichst reines Blei zu liefern. Das Resultat dieser Untersuchungen war aber, dass das Blei durch Schwefelsäure um so mehr angegriffen wird, je reiner es ist.

Nach Mittheilung von J. Glover wurden dagegen zur Prüfung der Verwendbarkeit von Blei zur Herstellung von Bleikammern Bleche der verschiedenen Legirungen 110 Tage lang in eine Bleikammer gehängt. Dabei verlor reines Blei 7,5 Proc. Mit Kupfer und Antimon legirtes Blei erlitt folgende Verluste:

Kupfergehalt	Verlust	Antimongehalt	Verlust
0,1 Proc.	7,1 Proc.	0,1 Proc.	8,1 Proc.
0,2	7,1	0,2	9,2
0,3	7,5	0,3	10,9
0,4	9,1	0,4	11,6
0,5	8,5	0,5	11,9

N. Cookson erhitzte Blei mit Schwefelsäure verschiedener Concentration. Er fand, dass starke Säuren bei hoher Temperatur Antimon haltiges Blei stärker angreifen, als reines Blei, schwächere Schwefelsäure bei niederer Temperatur aber weniger stark als Blei ohne Antimon (J. 1882. 264).

Mehrfach ist beobachtet worden, dass Insekten aus der Ordnung der Coleopteren die Bleiplatten der Kammern durchbohren. Auf Muldener Hütte haben auch Holzwespen Löcher in den Bleiplatten hervorgebracht (J. 1876. 314).

Das Walzblei wird in den Walzwerken in Tafeln von 0,6 Meter Breite und einer Stärke von 3 bis 8 Millimeter angefertigt. Behufs der Construktion der Kammern, die aus zwei Theilen bestehen, dem Boden, der eine tellerähnliche Form hat und an allen vier Seiten etwa 36 bis 54 Centim. hoch nach aufwärts gebogen ist, und den aus einem Stück bestehenden Seitenwänden, die einer Glocke ähnlich auf dem Boden stehen. Beide Theile sind aus einer grösseren Anzahl von Platten zusammengesetzt, die an einander gelöthet sind. Erfordert die Construktion der Kammern gleich ein grosses Anlagekapital für Blei, so ist dasselbe doch, wenn die Kammern endlich unbrauchbar geworden, als „altes Blei“ noch immer gut zu verwerthen. Die Kammern werden in einem gezimmerten Gerüste gebaut, welches aus Ständern, Riegeln, Bändern und Schwellen zusammengesetzt ist. Man bekleidet zuerst die Seitenständer mit Bleiplatten und löthet sie an den betreffenden Stellen zusammen. Nachdem die Wände vollendet sind, bedeckt man den Boden mit Bleiplatten, ebenso auch die Decke. Man löthet an die Bleiplatten (an der Aussenseite der Kammer) mehrere Bleistreifen von 18 bis 20 Centim. Breite und 36 Centim. Länge und befestigt dieselben mit eisernen Nägeln an das Holzgestell. Die Deckplatte wird ebenso mit Haltern an Balken befestigt, die man oben über die Kammer legt.

Der Boden der Kammer ist stets mit Säure bedeckt; die unteren Kanten der Seitenwände tauchen freihängend in die Flüssigkeit ein, wodurch ein hydraulischer Verschluss entsteht. In

1) J. 1882. 263; 1884. 222. 269.

2) In der Schwefelsäurefabrik Fouché-Lepelletier zu Javel bei Paris war in den sechsziger Jahren eine Kammer aus Guttapercha in Gebrauch (vgl. J. 1863. 200).

Folge dieser Anordnung lässt sich zu jeder Zeit an jeder Stelle Säure nach Belieben ablassen. In und an den Kammern sind angebracht: Mannlöcher an den Seitenwänden (zur Vornahme von Reparaturen in den Kammern), Oeffnungen mit Wasserverschluss in der Decke, Röhren zum Zuleiten der Gase aus dem Schwefel- oder Pyritofen und der Wasserdämpfe aus dem Kessel, Röhren ferner zum Ableiten der Kammergase, Glasscheiben zur Beobachtung des Zustandes der Kammern und des Ganges der Schwefelsäurebildung, die gewöhnlich an zwei gegenüberstehenden Wänden in der Verlängerung des einfallenden Lichtes angebracht sind, endlich Aräometer und Thermometer, welche letztere zur Beurtheilung der Temperatur an verschiedenen Stellen der Kammerwände angebracht sind. Zur Beobachtung der Beschaffenheit der Gase sind an mehreren Punkten der Kammern 3 bis 5 Centim. weite Oeffnungen vorhanden, welche mit Pfropfen aus Steinzeug verschliessbar sind. Nach dem Aussehen und der Beschaffenheit des Beschlages auf der inneren Fläche beurtheilt der Leiter des Betriebes den Vorgang in der Kammer. Um von der gebildeten Säure von Zeit zu Zeit Proben nehmen zu können, sind in manchen Schwefelsäurefabriken im Innern der Kammer an der einen langen Seite derselben sogenannte Tische angebracht, die etwa 1 Meter über den Boden eine Bleiplatte mit aufgebogenem Rande von 0,6 Meter Länge und 0,5 Meter Breite tragen. Die auf dieser Platte sich sammelnde Säure ergiesst sich durch ein Bleirohr in ein ausserhalb der Kammer befindliches Becherglas, wo man ihre Grädigkeit ermittelt. Die Kammern werden unter einer Ueberdachung aufgestellt, wenigstens ist dies in Deutschland, Belgien und Frankreich nöthig, während in England bei dem weit geringeren Temperaturunterschiede der Jahreszeiten die Kammern vielfach unter freiem Himmel aufgestellt sind, und zwar nicht unmittelbar auf dem Erdboden, sondern möglichst hoch über der Erde auf Holzgerüsten. In neueren Fabriken werden die Kammern von gemauerten Pfeilern getragen, so dass der unter ihnen befindliche Raum zur Aufstellung der Schwefelbrenner und zu anderen Zwecken benutzt werden kann.

3) Vorrichtungen zum Auffangen der nitrösen Dämpfe. Um den Verlust an Schwefelsäure möglichst zu ermässigen, werden den aus dem Bleikammersystem entweichenden Gasen und Dämpfen, ehe sie in die Luft gelangen, die nitrösen Bestandtheile (salpetrige Säure und Untersalpetersäure) entzogen und dadurch aufs Neue dem Säurebildungsprocesse nutzbar gemacht. Hier und da geschieht dies mit Kalkmilch oder in Wasser suspendirtem feingemahlenem Witherit, in welchem Falle Baryumnitrat als Nebenprodukt sich bildet, oder mit Wasser, wo die Kammergase durch mit Thonscherben angefüllte Thürme aus Sandsteinquadern durchziehen müssen, deren Inhalt durch Tropfvorrichtungen ununterbrochen mit kaltem Wasser benetzt wird. Es bildet sich hierbei eine Flüssigkeit von 12 bis 14° B., welche die Salpetersäure und Schwefelsäure enthält und in die erste Kammer zurückfliesst. In den meisten Fabriken wendet man zum Gasaufhalten Schwefelsäure von 60 bis 62° B. an, die ihren Zweck vollständig erfüllt. Sie absorbirt die Salpetrigsäure und die Untersalpetersäure, nicht aber, wie man vor Cl. Winkler's Untersuchungen[1]) glaubte, das Stickoxydgas.

a) Unter den Salpetergasaufhaltern ist der von Gay-Lussac und Lacroix eingeführte Absorptionskoksthurm der gebräuchlichste.

Der Apparat (Fig. 142), am Ende des Kammersystemes angebracht, besteht in seiner verbesserten Form aus einem Koksthurm *R*, aus drei Cisternen *A*, *B* und *C* und einem grossen gusseisernen, mit Blei ausgelegten Behälter *D*, welcher die Bestimmung hat, die Säure in die einzelnen Cisternen zu bringen. Bei einem Betriebe der Schwefelsäurefabrik, bei welchem täglich etwa 3 Tonnen Schwefel verbraunt werden, besteht der Koksthurm aus einem Bleicylinder von 10 Meter Höhe und 1,6 Meter Durchmesser, der oben gasdicht geschlossen ist und unten, wie die Bleikammer, in einem mit Säure gefüllten Bleischuh steht, wodurch ein dichter Verschluss erzielt wird. Nicht selten sind die innern Wände der Cylinder mit dünnen feuerfesten Steinen ausgesetzt. Der Cylinder ist mit groben Koksstückchen angefüllt, doch wendet man auch zuweilen Glaskugeln, Drainröhrenscherben u. dgl. an. Die Vertheilung der Schwefelsäure auf die Koksstückchen geschieht durch die Cisterne *A*, aus welcher ununterbrochen ein Strom Säure in einen Schaukeltrog sich ergiesst, der über einer Bleiplatte mit zwanzig Röhren sich befindet. Durch diese Röhren fliesst die Säure in den Thurm. Zur Erzielung eines stetigen Ausflusses der

1) Cl. Winkler, Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken, Freiberg 1867.

Schwefelsäure wendet man häufig die Mariotte'sche Flasche an, oder den in der Abbildung (Fig. 143) dargestellten Balancirapparat. Neben der Schwefelsäurecisterne *A* befindet sich ein kleiner Bleicylinder *a* von 36 Centim. Durchmesser und genau so hoch wie die Cisterne, welche durch das Rohr *b* mit dem Cylinder communicirt. Das Rohr *b* ist an seiner Mündung in die Cisterne konisch geformt und durch einen Bleipfropfen *m* von entsprechender Form säuredicht

Fig. 142.

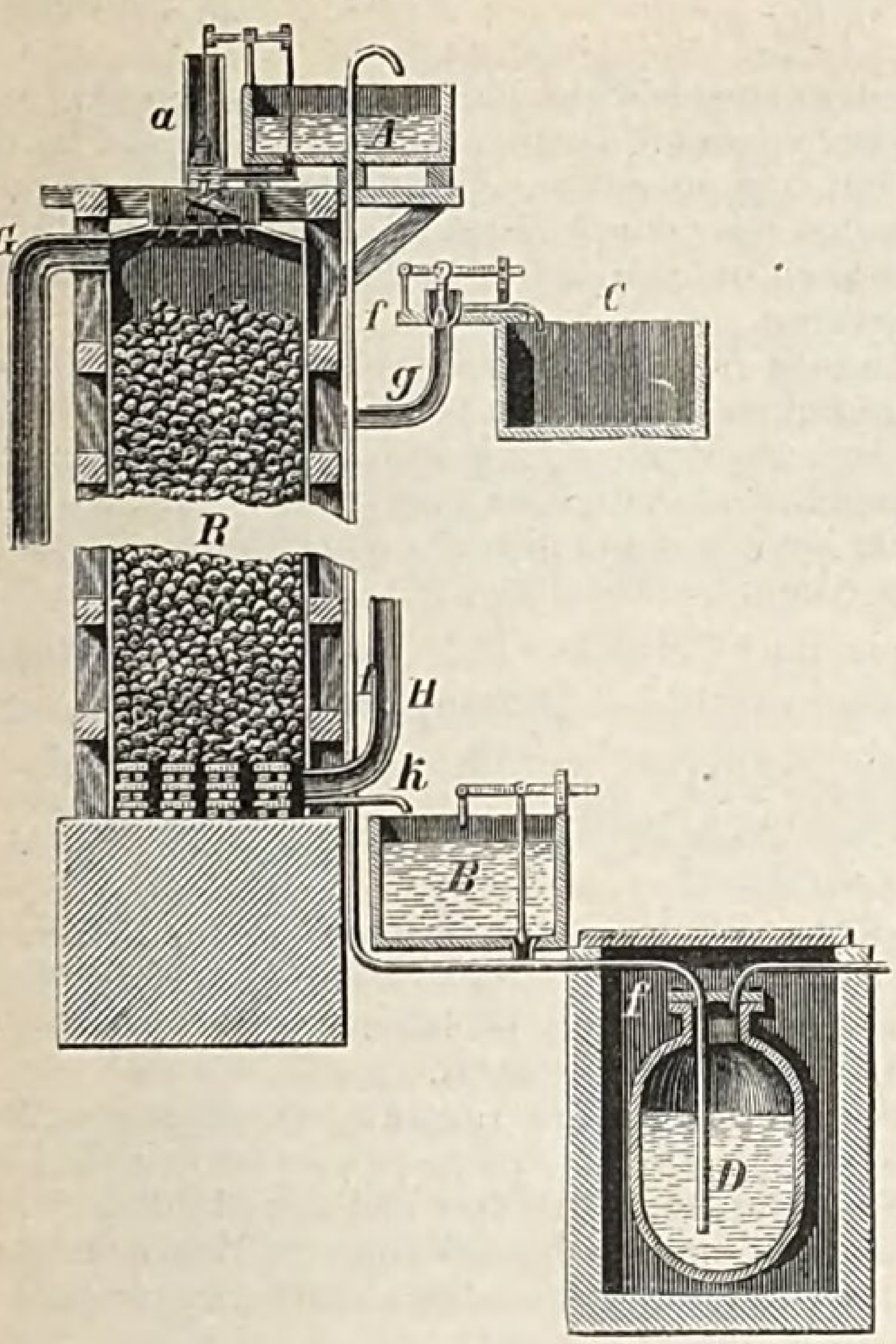
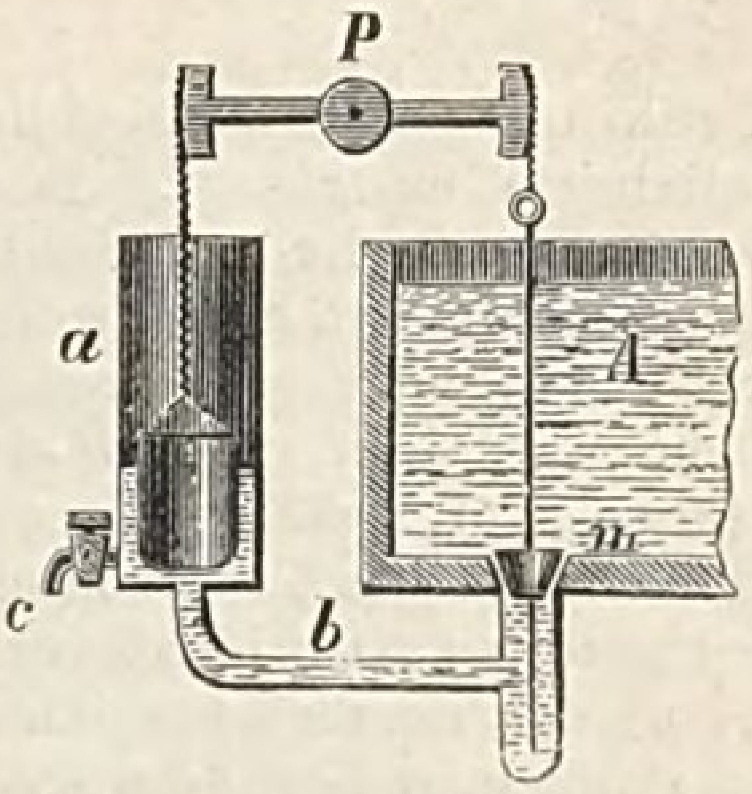


Fig. 143.



verschlossen. Der Bleipfropfen sitzt, wie die Zeichnung verdeutlicht, auf einer eisernen Stange, deren Theil unterhalb des Pfropfens denselben beim Auf- und Niederbewegen leiten und ihn immer genau in die Oeffnung fallen lassen soll. In dem Bleicylinder nun hängt ein Bleieimer, der mittels einer Kette an einem Balancier befestigt ist, der an seinem andern Ende mit einer kurzen Kette mit der Stange des Bleipfropfens in Verbindung steht. Soll der Apparat arbeiten, so füllt man die Cisterne mit Säure und setzt den Bleipfropfen fest in die Oeffnung. Soll nun die Schwefelsäure in den Koksthurm unter einem constanten Druck ausfliessen, so zieht man den Bleieimer in dem Cylinder hoch und befestigt seine Kette an dem horizontal gestellten Balken *P*. Die Pfropfenstange wird nun gleichfalls an den Balken gehängt. Ueberlässt man nun den Eimer sich selbst, so wird der Pfropfen gehoben, die Schwefelsäure läuft durch das Rohr *b* in den Bleicylinder und der Eimer steigt auf der Säure schwimmend in dem Grade in die Höhe, wie der Stand der Säure in die Höhe geht. In entsprechender Weise sinkt aber der Pfropfen und verschliesst das Rohr *b*, sobald der Eimer 18 bis 20 Centimeter hoch gehoben ist. Ist nun der Hahn *c* im Cylinder geöffnet, so sinkt die Schwefelsäure und mit ihr der Eimer, dadurch wird der Pfropfen gehoben und durch nachfliessende Schwefelsäure der Stand in dem Bleicylinder wiederhergestellt. Ist nun der Abflusshahn *c* in entsprechender Weise gestellt, so fliesst die Schwefelsäure unter gleichmässigem Druck in den Koksthurm, vorausgesetzt, dass in der Cisterne *A* die Höhe der Schwefelsäure nie unter 18 Centim. falle. Aus dem Behälter *D* wird die Schwefelsäure durch das Rohr *f* nach dem Princip eines Druckgefässes (Monte-jus) der Rübenzuckerfabriken in die Cysterne *A* gedrückt. Die aus der Bleikammer kommenden Gase strömen bei *H* in den Koksthurm ein und, nachdem sie ihre salpetrigen Bestandtheile verloren haben, bei *G* aus. Die mit diesen Bestandtheilen beladene Schwefelsäure (Nitrose) läuft aus dem Schuh des Absorptionsthurms durch *K* in die Cisterne *B*, von da geht sie nach dem Behälter *D* und endlich mit Hilfe des Rohres *g* nach der Cisterne *C*. Von hier aus gelangt die Säure in die Kammern, um dort ihre salpetrigen Bestandtheile abzugeben.

In der Fabrik von Fikentscher in Zwickau besteht der Absorptionsapparat aus acht über einander gestellten Steinzeugröhren von 0,8 Meter Höhe und 0,8 Meter Weite, jede oben offen und mit einem durchlöcherten Boden versehen. In jeder Röhre befinden sich drei geneigt stehende Platten von Steinzeug, auf welchen die tropfenweise einströmende Schwefelsäure von 60° B. herabrinnt.

Zur Prüfung der auffälligen Erscheinung, dass die sogen. Nitrose des Gay-Lussac-Thurmes selbst dann nur Salpetrigsäure enthält, wenn die eintretenden Gase erhebliche Mengen

Untersalpetersäure enthalten, hat G. Lunge die Wirkung der Koks auf Salpetersäure geprüft:

Dauer der Einwirkung	Temperatur	Salpetersäure reducirt zu N_2O_3
$2^1/_2$ Tage	20°	13,41 Proc.
8 Tage	20	64,78 „
1 Stunde	30	16,85 „
$4^1/_2$ Stunden	38 bis 40	96,71 „

In Berührung mit Koks wird daher die in der Schwefelsäure aufgelöste Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei mässig erhöhter Temperatur aber, wie sie im Gay-Lussac-Thurme gewöhnlich herrscht, sehr schnell und so gut wie vollständig zu Salpetrigsäure reducirt. Ob dies unmittelbar durch den Kohlenstoff oder durch Wirkung desselben auf Schwefelsäure unter Entstehung von Schwefligsäure, oder auch unter Mitwirkung des im Koks vorhandenen Schwefeleisens geschieht, muss dahingestellt bleiben.

In der Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure für Salpetrigsäure je nach ihrer Concentration findet ein grosser Unterschied statt. Da Schwefelsäure von 66° B. mehr als dreimal so viel Salpetrigsäure zu absorbiren vermag als Säure von 60° B., so würde man bei Anwendung der stärkeren Säure den Vortheil erreichen, dass man mit dem Drittel der gegenwärtig üblichen Säuremenge auszureichen im Stande wäre. Ausserdem böte auch die grössere Verwandtschaft concentrirter Säure zu den salpetrigen Dämpfen grössere Garantie für vollkommene Absorption derselben.

Die Apparate zum Denitriren der Nitrose. Die aus dem Absorptionsthurme abfliessende Säure, die Nitrose, ist eine Auflösung von Nitrosulfonsäure ($SO_2(OH)NO_2$) in Schwefelsäure. Folgende Apparate verfolgen nun den Zweck, die Nitrose zu zerlegen in die nitrösen Verbindungen und in reine Schwefelsäure, um erstere wieder in den Kammerprocess einzuführen.

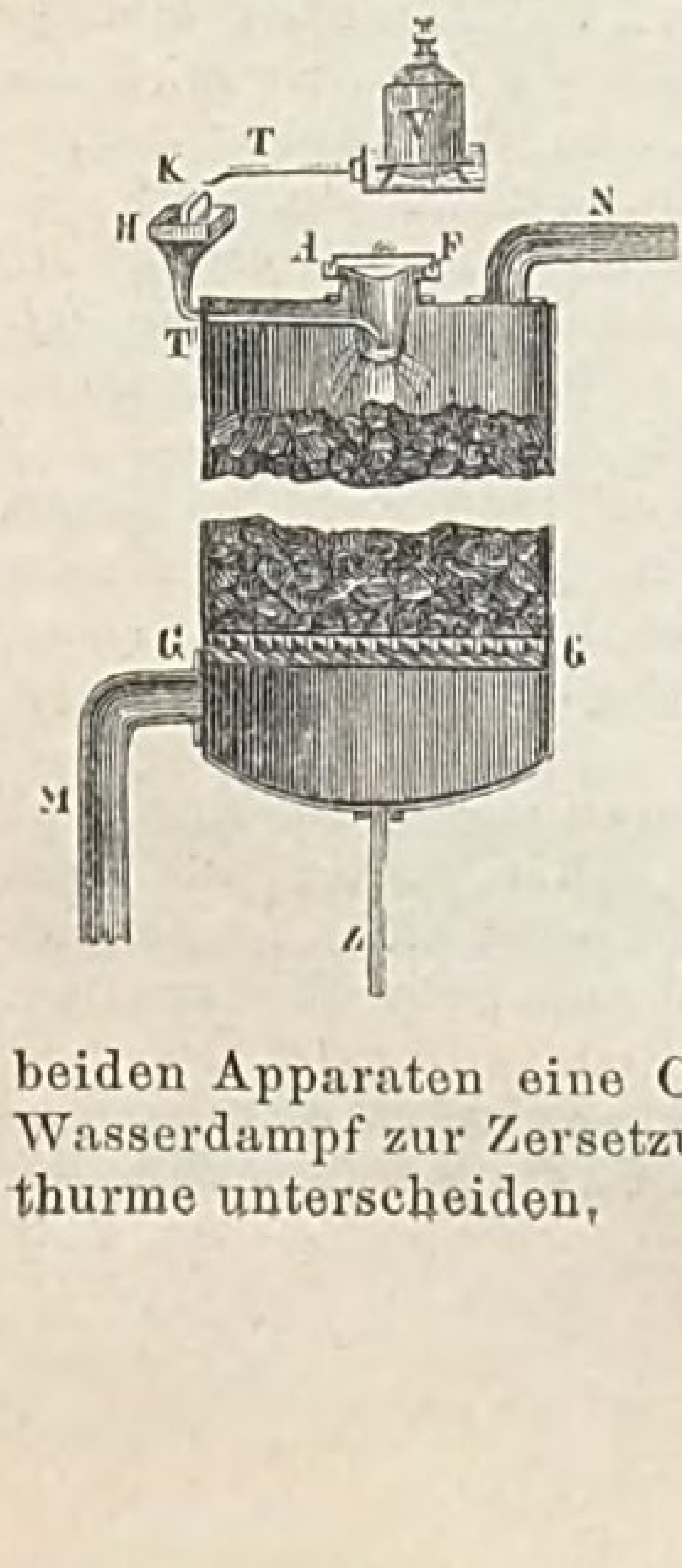
Die älteren Dinitrirapparate stützen sich sämmtlich auf die Verdünnung der Nitrose mit heissem Wasser oder mit Wasserdampf oder mit beiden zugleich. Die Nitrosulfonsäure der Nitrose zerfällt dabei in Schwefelsäure und Salpetrigsäure nach folgender Gleichung:

$$2SO_2 . OH . NO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Diese Zersetzung kann in dem sogenannten Etagenapparate, in dem von Gay-Lussac herrührenden Salpetergasaufhalter oder Denitrificator, oder endlich in der Kochtrommel oder in der Cascade ausgeführt werden. Mitunter und zwar in dem Etagenapparate tritt die Schwefligsäure aus den Schwefelbrennern oder Röstöfen in Mitwirkung und diese Apparate sind in gewisser Hinsicht als die Vorläufer des modernen Nitrirapparates, des Gloverthurmes zu betrachten (J. 1877. 240).

Der Etagenapparat bildet eine kleine Bleikammer von nur wenigen Kubikmetern Inhalt, in welche der Höhe nach übereinander fünf verschiedene Bleiböden eingelöthet sind. Dieselben lassen abwechseld an entgegengesetzten Seiten der Kammer den Durchgang für die unter dem untersten Boden eintretenden schwefligsauren Gase frei, welche den Apparat somit im Zickzack durchstreichen und oberhalb des obersten Bodens durch ein Rohr nach der Bleikammer gehen. Die Nitrose gelangt durch die Decke des Apparates mittels eines Hahnes auf den obersten, dann auf den zweiten, dritten Boden, kommt dabei mit der Schwefligsäure in Berührung und ist am Fusse des Apparates denitrirt, sodass sie entweder direkt abgezogen oder in die erste Bleikammer übergeführt werden kann.

Fig. 144.



Der von Gay-Lussac construirte Denitrifikator, gewöhnlich der Thurmapparat genannt, besteht (Fig. 144) aus einem im Grundriss quadratischen oder kreisförmigen Thurm aus Bleiblech, in welchen unten die Röstgase eintreten und sich unter einem Rost *G* ausbreiten, auf welchem eine Koksfüllung ruht. Die Nitrose wird mit einer Brause aus dem Behälter *V* über die Koks ausgespritzt, rieselt abwärts dem aufsteigenden Gasstrome entgegen und geht denitrirt am Boden des Thurmes durch das Rohr *t* ab (in Fig. 146 S. 287, welche die wesentlichen Theile des Bleikammersystemes zeigt, ist der Thurmapparat abgebildet). Sowol in dem Etagenapparat wie in dem Thurmapparat wird Wasserdampf zugeführt, es liegt somit bei beiden Apparaten eine Combination der Anwendung von schwefliger Säure und Wasser oder Wasserdampf zur Zersetzung der Nitrose vor, wodurch sich dieselben principiell von dem Gloverthurme unterscheiden.

Früher geschah die Denitrifikation der Nitrose auch durch Wasser in den Cascaden oder durch Wasserdampf allein in den sogenannten Kochtrommeln (J. 1877. 250).

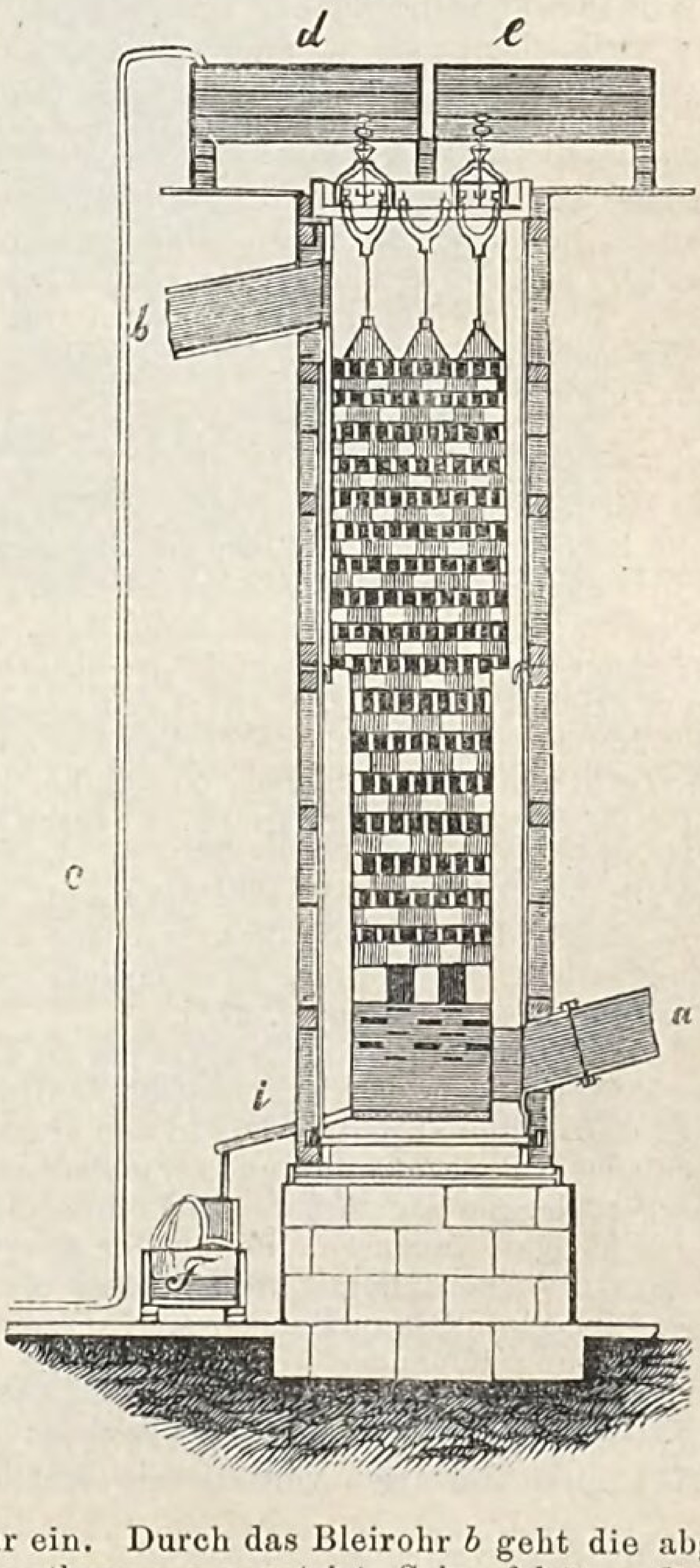
b) Der Denitrirapparat von J. Glover in Wallsend bei Newcastle ist unter dem Namen Gloverthurm gegenwärtig fast allgemein eingeführt. In Deutschland wurde dieser Apparat erst 1871 durch die Veröffentlichungen von G. Lunge bekannt (J. 1871. 221).

Der Gloverthurm erfüllt in der Schwefelsäurefabrikation verschiedene Zwecke. In erster Linie dient er als Concentrations- und Abkühlungsapparat, indem die heisse Schwefligsäure in den Thurm geführt wird und Kammersäure den heissen Gasen entgegenströmt. Es wird die Schwefligsäure hierdurch abgekühlt und die Kammersäure concentrirt. Die sich hierbei entwickelnden Wasserdämpfe gehen in die Bleikammer. Dadurch findet eine wesentliche Ersparniss an Dampf beim Kammerprocess statt und für die Erhaltung der Bleikammer ist es von Belang, dass die Schwefligsäure in abgekühlter Form in die Bleikammer gelangt. Ausser zur Concentration und Abkühlung dient der Gloverthurm als Denitrifikator für die Nitrose, welche letztere durch den Wasserdampf unter Mitwirkung der Schwefligsäure so vollständig zersetzt wird, dass die unten ablaufende concentrirte Schwefelsäure denitrificirt ist und das frei gewordene Stickoxyd wieder in die Bleikammer tritt, wo es wiederum die Bildung der Schwefelsäure vermittelt: Letztere ist

$$2SO_2.OH.NO_2 + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

In neuerer Zeit verwendet man den Gloverthurm auch dazu, die dem Schwefelsäureprocess zuzuführende Salpetersäure ohne allen Apparat einfach mit der Nitrose zusammen einzuführen. Der Apparat ist endlich, falls man die Schwefligsäure aus Pyriten gewinnt, auch noch als ein Reinigungs- oder Waschapparat zu betrachten, indem der Flugstaub der Röstöfen in dem Thurme zurückgehalten wird, wodurch in den Bleikammern eine reine Schwefelsäure hergestellt werden kann.

Fig. 145.



Der Gloverthurm (Fig. 145) ist aus Bleiplatten construirt (das Quadratmeter wiegt 67 Kilogrm.) und mit einem Holzgerüste umgeben. Zum Schutze der Bleiwandungen ist ein Futter von Chamottesteinen vorhanden. Dieses Futter ist in der unteren Hälfte des Thurmes stärker als in der oberen Hälfte. Der Thurm ist mit Chamottesteinen gitterförmig ausgesetzt oder auch mit Feuersteinbrocken gefüllt. Oben auf dem Thurme befinden sich zwei mit Blei ausgeschlagene Behälter aus Holz *e* und *d*, der eine enthält die Nitrose, der andere die zu concentrirende Kammersäure. Mittels gepresster Luft werden beide Säuren durch das Rohr *c* in die Behälter gedrückt. Behufs der gleichmässigen Vertheilung der beiden Säuren (Kammersäure und Nitrose) ist für jede Säure ein kleines aus Glas hergestelltes Segner'sches Rad angebracht. Aus dem Behälter geht die Säure durch thönerne Hähne in den Trichter der Segner'schen Räder, welche sich durch den Ausfluss der Säure in drehende Bewegung setzen und die Säure ausgiessen. Es ist die Einrichtung getroffen, dass die beiden Säuren im Innern des Thurmes sich vereinigen und dann gemeinschaftlich ausfliessen. Die Schwefligsäure tritt durch ein gusseisernes Rohr *a* mit angeflantschtem Bleirohr ein. Durch das Bleirohr *b* geht die abgekühlte Schwefligsäure in die Kammer. Die im Gloverthurme concentrirte Schwefelsäure fliesst durch das Rohr *i* in den Behälter *F* ab.

Der Gloverthurm ist der wohlfeilste Concentrations- und Denitrificirapparat, da man darin auf die einfachste Weise Schwefelsäure bis auf eine Concentration von 62°, ja selbst von 64° zu bringen im Stande ist. Bei der Anwendung der Gloverthurmsäure und deren weiterer Concentration ist nicht zu übersehen, dass dieselbe eisenhaltiger ist, als die aus der Kammersäure ohne Gloverthurm concentrirte Schwefelsäure, und dass man sie nicht in Platinschalen auf 66° B. bringen kann, weil in den Platingefässen krustenähnliche Absätze sich bilden [1]).

Bleikammersystem.

III. Die Einrichtung des Bleikammersystems. Die Schwefelsäurefabrikation erfolgt, wenn man die angewendeten Rohstoffe als Eintheilungsgrund nimmt, auf viererlei Weise, nämlich

1) Aus Rohschwefel und flüssiger Salpetersäure;
2) Aus Rohschwefel und einem Gemisch von Natriumnitrat und Schwefelsäure;
3) Aus Pyriten und flüssiger Salpetersäure;
4) Aus Pyriten und dem Gemenge von Schwefelsäure und Natriumnitrat.

In der ersten Zeit der Einführung der Schwefelsäurefabrikation bediente man sich meist nur einer grossen Kammer und dampfförmiger Salpetersäure. Es gab deren bis zu 1500 Kubikmeter, nach der Angabe von Payen selbst bis zu 4000 Kubikmeter. In einzelnen Fällen theilte man die grosse Kammer durch eiserne und mit Blei überzogene Wände in kleine Kammern ab. Die Scheidewände trugen auf Vorsprüngen Glasplatten, welche die Condensation der Schwefelsäure begünstigen sollten. In der chemischen Industrie der belgischen Provinz Namur (Namur, Floreffe, Auvelais, Moustier, Saint-Marc und Saint-Servais) gab es vor einigen Jahren noch mehrere Schwefelsäurefabriken, die bei Anwendung von Pyrit nur mit einer Kammer arbeiten. Man gewann jedoch an vielen Orten bald die Ueberzeugung, dass es äusserst nützlich sei, die Schwefelsäurebildung in ihren verschiedenen Abschnitten in mehreren Kammern vor sich gehen zu lassen, in der Weise, dass man die grosse Kammer *A* beibehielt und ihr zwei kleine Kammern (*B* und *C*) beigab, welche letztere den 12. bis 15. Theil der Capacität der grossen Kammer besassen. Die Anordnung der Kammern war entweder $A + B + C$ oder $B + A + C$ oder, wie auf der Schwefelsäurefabrik der Okerhütte am Harz der Fall war, auf die kleine Kammer (Vorkammer) folgte die Hauptkammer, während die zweite der kleinen Kammern durch einen langen Kanal von 33 Meter Länge, 2 Meter Breite und 1 Meter Höhe ersetzt war. Bei diesem System werden fast durchgängig die nitrösen Dämpfe im Schwefelofen durch Zersetzen von Natriumnitrat mit Schwefelsäure gebildet. Gründet sich dagegen die Einrichtung der Schwefelsäurefabrik auf die Anwendung von flüssiger Salpetersäure, so schaltet man einen Apparat, den Nitrificator, ein, in welchem die Salpetersäure durch die Schwefligsäure in Salpetrigsäure übergeführt wird, die man von Schwefelsäure absorbiren lässt. Letztere geht nun in das eigentliche Kammersystem, in welchem die von der Schwefelsäure absorbirte Salpetrigsäure wieder abgegeben wird. Nach einer Einrichtung von Fr. Kuhlmann gehen die aus dem Kiesbrenner kommenden Dämpfe zunächst in eine kleine trockene Vorkammer aus Blei (bei einem Kammersysteme von 1500 Kubikmetern gibt man der Vorkammer 50 Kubikmeter), wo sie abgekühlt werden, ehe sie in die eigentliche Schwefelsäurekammer treten, wodurch dem Säurebildungsprocess wesentlich Vorschub geleistet wird. Ausserdem setzt sich in dieser Kammer zugleich mit der entstandenen Schwefelsäure ein grosser Theil der Arsenigsäure ab, welche bei der Röstung der fast immer arsenhaltigen Pyrite sich bildet, weshalb diese trockene Vorkammer für die Reinigung der Schwefelsäure Bedeutung erhält. Neben der Arsenigsäure setzten sich in der Vorkammer auch Selen, Thallium, Indium und Eisenoxyd ab (S. 278).

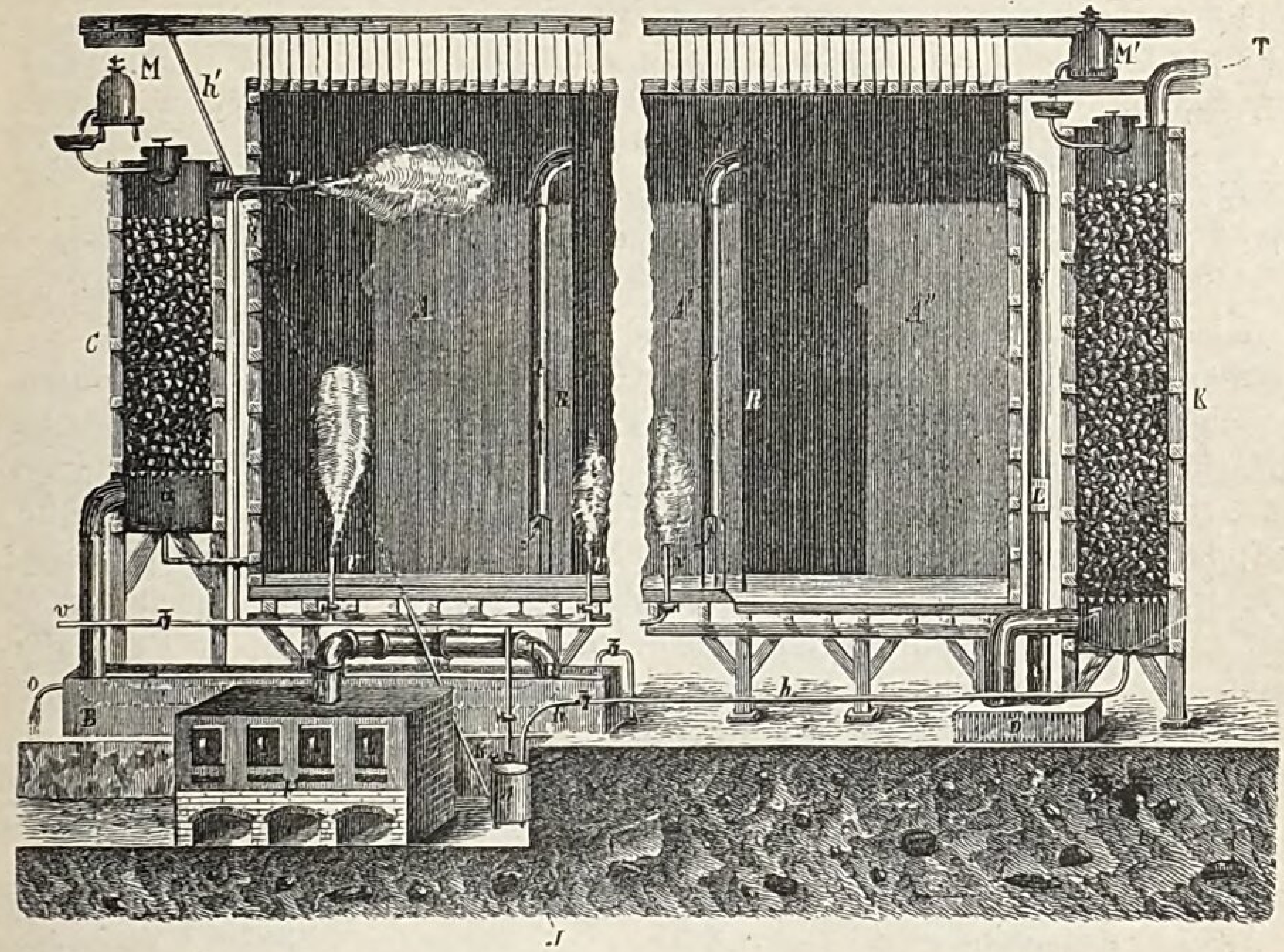
Alle Theile eines Kammersystems sind durch 0,25 bis 0,75 Meter weite Bleiröhren so mit einander verbunden, dass das Gemisch der Gase und Dämpfe in jede Kammerabtheilung oben einströmt und unten austritt. Die in den einzelnen Kammern sich bildende Schwefelsäure ist von verschiedener Concentration und verschiedener Zusammensetzung; so ist die in der Hauptkammer niedergeschlagene am stärksten und am wenigsten mit salpetrigen Bestandtheilen beladen als die aus den übrigen Kammern. Behufs der Ausgleichung dieser Unterschiede ist bei allen Kammersystemen die Anordnung getroffen, dass die am Boden der Kammer vorhandene Säure circulire und endlich in der Hauptkammer sich ansammele, aus welcher die Säure in den zur Concentration und Reinigung dienenden Apparat gelangt.

Fig. 146 zeigt als Beispiel die innere Einrichtung eines Kammersystems, in welchem nicht flüssige Salpetersäure, sondern gasförmige Salpetersäure, die in dem Schwefelofen (vergl. S. 274) durch Zersetzen von Natronsalpeter mit Schwefelsäure erzeugt wird, zur Anwendung

1) Wie G. Lunge anführt, kann man die rückständige Schwefelsäure von der Bereitung des Nitrobenzols, des Nitroglycerins etc. mit Hülfe des Gloverthurmes denitriren.

kommt. Das in dem Schwefelofen sich bildende Gemisch von Schwefligsäure und salpetrigen Dämpfen entweicht durch das gusseiserne Rohr *T* und geht zunächst, falls nicht der Gloverthurm zwischen Schwefelofen und Bleikammer eingeschaltet ist, durch einen mit kaltem Wasser gespeisten Kühlapparat *B* und dann durch den Denitrificator *C*, in welchen von oben nach unten ein Strom Nitrose läuft. Die denitrificirte Säure läuft durch ein Rohr in einen Behälter ab. In den Bleikammern geht nun die Bildung der Schwefelsäure vor sich. Ist nur eine Bleikammer vorhanden, so wird sie durch Wände aus Bleiplatten *R* in drei Abtheilungen getheilt, die mit

Fig. 146.



ihrem unteren Ende in die Schwefelsäure tauchen, womit der Boden der Kammern bedeckt ist. Durch Rohre ist die Verbindung zwischen den Kammerabtheilungen hergestellt. Die Röhren *v* führen Dampfstrahlen in die Kammern, welche die Gase mischen und das zur Schwefelsäurebildung erforderliche Wasser zuführen. In der mittleren Abtheilung oder Kammer, der grössten von allen, geht die Hauptbildung der Säure vor sich, die an den Wänden der Kammern sich niederschlägt und mit vielem Wasser sich ansammelt. Die in der letzten Abtheilung befindlichen Gase, welche nur sehr wenig Schwefligsäure enthalten und hauptsächlich aus atmosphärischem Stickstoff und salpetrigen Dämpfen bestehen, gehen durch das Rohr *T'* nach dem Behälter aus Bleiblech *D*, in welchem sich die letzten Antheile der Schwefelsäure niederschlagen. In dem Rohr *T''* ist ein Schaufenster *L*, durch welches man die Farbe der Gase wahrnehmen kann. Von hier gehen die Gase durch das Rohr *T''* nach dem Koksthurm *K* (Gay-Lussac), in welchem dieselben alle salpetrigsauren Bestandtheile an concentrirte Schwefelsäure abgeben und dieselbe in Nitrose überführen.

Die in dem Kammersystem gebildete Schwefelsäure ist die Kammersäure. Sie hat ein spec. Gewicht von 1,5 oder 50° B.

Leitung des Betriebes. IV. Die Leitung des Betriebes. Der Betrieb eines neu aufgestellten Schwefelsäureapparates wird dadurch eingeleitet, dass man auf den Boden der grossen Kammer Schwefelsäure von 45° B. (= 1,45 Dichte) in eine solche Höhe bringt, dass die Seitenwände der Kammer, falls sie von dem Boden getrennt sind, ungefähr 3 Centim. tief in die Säure eintauchen. Ist der Boden der Kammer festgelöthet, so beträgt die Höhe der Schwefelsäure etwa 12 bis 18 Centim.

Nachdem der Boden der grossen Kammer mit Schwefelsäure bedeckt ist, verdrängt man die Luft in dem Kammersysteme, indem man aus den nun in Gang

befindlichen Schwefelbrennern oder Röstofen Schwefligsäure einströmen lässt. Hierauf lässt man je nach der Art des Betriebes flüssige Salpetersäure einströmen oder aus den Salpetertöpfen des Schwefelofens (vergl. Seite 274) dampfförmige Salpetersäure entwickeln. Anfänglich wendet man den Salpeter im Ueberschuss (10 bis 15 Proc. vom Gewichte des Schwefels), später aber in der gewöhnlichen Menge (4 bis 6 Proc.) an, sobald eine Erhöhung der Temperatur der Wände wahrgenommen wird, was in der Regel schon nach 24 Stunden der Fall ist. Ist nun die Schwefelsäurebildung im Gange, was sich durch Beschlag von verdichteter Schwefelsäure an den Wandungen der grossen Kammer und den Pfropfen der Probelöcher zu erkennen gibt, so ist der Zeitpunkt gekommen, auch den Wasserdampf zuströmen zu lassen. Man fährt mit dem Zuleiten von Wasserdampf fort, bis die Kammerwände milchwarm geworden sind und man am Säurestande eine Vermehrung wahrnimmt. Ist der Process der Säurebildung eingeleitet, so geht er ununterbrochen fort.

Die Leitung des Betriebes besteht nun darin, die Kammer täglich 3 bis 4 Mal zu revidiren, den Stand des Thermometers zu beobachten, die Zugverhältnisse zu regeln, die condensirte Säure und die ein- und austretenden Gase zu prüfen.

Gewöhnlich wird in den eintretenden Gasen nur der Gehalt an SO_2 mittels Jodlösung nach Reich bestimmt. F. Fischer hat nun im Sommer 1876 wiederholt die beim Rösten von Feinkies in Plattenöfen (S. 269) entwickelten Gase untersucht. Um den Gehalt an Schwefelsäuredampf und Schwefligsäure zu bestimmen, füllte er in seinen Apparat zur Untersuchung der Rauchgase (S. 217) als Sperrflüssigkeit Erdöl statt Wasser, trieb die durch ein Porzellanrohr angesaugte Gasprobe nach dem Messen möglichst rasch in das Kalirohr und nach dem Lösen der Säuren in Pyrogallat zur Bestimmung des Sauerstoffes. In einer gleichzeitig angesaugten Probe wurde in bekannter Weise SO_2 nach Reich bestimmt.

Eine in der Schwefelsäurefabrik von Meyer und Riemann vor Hannover am 19. Juli 1876 so ausgeführte Versuchsreihe ergab z. B.:

Ort der Probenahme	Zeit		SO_2 durch J	Gesammtsäuren	Sauerstoff
	Uhr	Min.			
Platte 2 von unten	10	40	0,96	1,4	18,4
4		55	1,52	2,2	16,6
6	11	10	3,81	4,6	12,5
Sammelkanal		30	8,26	9,6	5,9
Platte 6	5		8,43	11,6	3,9
2		40	2,48	3,9	14,8
4	6		2,62	3,4	16,0
Sammelkanal	6	20	5,80	6,5	10,6

Die Austrittgase aus dem Gay-Lussac enthielten um 7 Uhr 0,4 Proc. Säuregase und 4,4 Proc. Sauerstoff.

Dieses volumetrische Verfahren macht zwar keinen Anspruch auf vollständige Genauigkeit, vielmehr wird der wirkliche Gehalt an Schwefelsäure etwas grösser sein (vgl. S. 266), es hat aber den Vorzug, dass es innerhalb 4 bis 5 Minuten die Gesammtmenge der Säuren annähernd, den Sauerstoff aber bis auf etwa 0,2 Proc. genau erkennen lässt. Der genannte Apparat erscheint daher für die Betriebsaufsicht geeigneter als die Bestimmung von SO_2 nach Reich, da der Gehalt an Schwefelsäure nicht selten über 2 Vol.-Proc. beträgt. Auch die Bestimmung des Sauerstoffes in den Austrittgasen verdient Beachtung, da man hierdurch Unregelmässigkeiten rasch und sicher erkennt. Die Luftzufuhr zu den Kiesöfen ist so zu

regeln, dass die aus dem Gay-Lussac'schen Apparate austretenden Gase 3 bis 5 Proc. Sauerstoff enthalten.

In der grossen Kammer, in welcher der Säurebildungsprocess hauptsächlich vor sich geht, soll ein Thermometer, ungefähr 1,5 Meter über dem Boden angebracht, eine Temperatur von 40 bis 43° zeigen. Werden die Kammern zu warm, so nimmt man weniger Salpeter (oder Salpetersäure), werden sie zu kalt, so setzt man mehr Salpeter zu. Ist überschüssiger Dampf vorhanden, so entsteht zu verdünnte Säure, welche Salpetersäure und Salpetrigsäure aufnimmt und dadurch corrodirend auf das Blei wirkt und wohl auch Schwefligsäure aufnimmt. Fehlt es dagegen an Dampf, so bildet sich zu concentrirte Säure, welche Salpetrigsäure absorbirt, was zur Bildung der sogenannten Bleikammerkrystalle Veranlassung gibt. Die Stärke der in der grossen Kammer entstandenen Schwefelsäure zeigt die normale oder abnorme Dampfzufuhr an. Zeigt die Säure bei einer im ersten Drittel der Kammer genommenen Probe ein spec. Gewicht von 1,60 (= 120 bis 121° Twaddle oder 54,5° B.), so strömt die erforderliche Dampfmenge zu.

Der in den Kammern sich ansammelnde Schlamm, der von Zeit zu Zeit daraus entfernt werden muss, ist von sehr verschiedener Zusammensetzung und ist entstanden theils durch Einwirkung der Säuren auf das Blei und seine Verunreinigungen, theils aber auch aus dem Schwefelbrenner oder dem Röstofen in Form von Flugstaub in die Kammer geführt worden. Er enthält häufig Selen, mitunter Thallium und Indium (S. 286).

Bleikammerprocess. Nach F. Hurter (J. 1882. 240) gelten für den Bleikammerprocess folgende Hauptgleichungen: $SO_2 + H_2O + O + NO_2 = H_2SO_4 + NO_2$ und $SO_2 + H_2O + O + N_2O_3 = H_2SO_4 + N_2O_3$. Er zeigt an der Hand mathematischer Entwicklungen, dass die von einem Kammersystem geleistete Arbeit wesentlich von der Menge der Stickstoffverbindungen abhängt, welche in den Gasen enthalten sind und von der Stärke der erzeugten Säure. Die Arbeit der aufeinanderfolgenden Kammern nimmt ab, annähernd in geometrischer Reihe. Ein Gleiches gilt von dem Temperaturüberschuss der Kammern über die Umgebung. Die Temperatur der ersten Kammer eines Systems hängt davon ab, welchen Bruchtheil des ganzen Systems der Rauminhalt der ersten Kammer bildet. Die beste Zusammensetzung der Gase ist diejenige, welche in den Austrittsgasen ungefähr 8 Volumprocente Sauerstoff aufweist, gleichgültig, ob die Kammern mit Pyritöfen oder Schwefelöfen verbunden sind.

Nach den Versuchen von Lunge und Naef nimmt bei normalem Kammergange der Gehalt an Schwefligsäure vom Eingange bis zur Mitte der 1. Kammer sehr schnell ab, nämlich von etwa 7 auf 1,7 bis 1,9 Proc.; demnach ist hier schon etwa 70 Proc. der Schwefligsäure in Schwefelsäure übergegangen, wie es auch die früheren Beobachter fanden und auch mit der Theorie von Hurter sehr gut stimmt. Von der Mitte bis zum Ende der 1. Kammer nimmt die SO_2 sehr wenig ab, entsprechend einer Verwandlung von etwa 4 Proc. der Anfangsmenge in Schwefelsäure. Mit dem Eintritte in die 2. Kammer erfährt die Reaction eine plötzliche Steigerung; in der Mitte derselben ist nur noch 0,2 bis 0,4 Proc. Schwefligsäure vorhanden, so dass auf diesem Wege 20 Proc. derselben in Schwefelsäure verwandelt sind. Von da ab bis an das Ende des Systemes geht die Oxydation bei der grossen Verdünnung der Gase sehr langsam vor sich und, damit sie die praktisch mögliche Grenze erreicht (absolut vollständig wird sie nie sein), muss man eben noch ziemlich bedeutenden Kammerraum aufwenden. Bei zu geringer Zufuhr an Salpetergasen nimmt die Schwefligsäure weniger schnell ab und der Process schiebt sich mehr in die 2. und 3. Kammer vor.

Somit ergibt sich, dass die Schwefelsäurebildung in der ersten Kammer zunächst mit grosser Energie, im hinteren Theile der Kammer aber schon sehr träge stattfindet und dass die Reaction beim Eintritte in die 2. Kammer wieder lebhafter, also ruck-

weise verstärkt wird. Hierfür ist keine andere Erklärung zu finden, als dass im letzten Theile der 1. Kammer, bei der grossen Verdünnung der Gase mit 90 Proc. Stickstoff, die Schwefligsäure-Moleküle nicht hinreichend N_2O_3 und Sauerstoff vorfinden, die wieder an anderen Stellen angehäuft sind, dass dann aber beim Durchziehen durch das Verbindungsrohr eine innige Mischung der Gase, befördert durch eine schwache Pressung, stattfindet, so dass die vorher bei der grossen Verdünnung von einander getrennten Moleküle der drei aktiven Gase einander wieder nahe genug kommen, um gegenseitig zu reagiren. Hiernach wäre also das beste System eine grössere Anzahl von kleineren Kammern. Freilich ist man, wesentlich aus Rücksicht der Ersparniss an Blei und Raum, in neuerer Zeit hiervon zurückgekommen und manchmal sogar dazu übergegangen, das ganze System in eine einzige Kammer zu verlegen. Aber letzteres muss sich nicht bewährt haben, denn es ist höchst selten und man ist davon meist wieder zu dem Systeme mehrerer Kammern zurückgekommen. Es scheint, als ob das öftere Hindurchleiten durch Verbindungsröhren und die dadurch bewirkte Mischung vortheilhaft ist.

In der Atmosphäre der hinteren Kammer wurde bei normalem Betriebe stets nur N_2O_3 nachgewiesen [1]). Da in der Kammer immer ein grosser Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden ist, so müsste das nach früher allgemeiner Annahme dort frei werdende NO hauptsächlich in N_2O_4 übergehen, denn die in der Kammer als Nebel schwebenden Schwefelsäuretheilchen vermögen auf die in einiger Entfernung von ihnen mit einander in Berührung kommenden Gasmoleküle nicht einzuwirken. Nun entsteht aber fast oder gar keine N_2O_4, so lange auch noch ganz wenig Schwefelsäurebildung eintritt, d. h. so lange noch merkliche Mengen von Schwefligsäure in der Kammer vorhanden sind. Mithin muss überhaupt gar kein freies NO entstehen, sondern der Process aus folgenden, für sich sehr bekannten Reactionen bestehen, deren erste von Cl. Winkler zuerst genau studirt worden ist: $2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2(OH)(ONO)$ und $2SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2SO_2(OH)_2 + N_2O_3$. Das Schwefeldioxyd tritt also unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer vertheilt ist, zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von Neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern vielmehr das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoffüberträger in der Bleikammer wirkt. Dieser Vorgang wird im vordersten Theile des Kammersystems durch das Vorwalten von Schwefligsäure, im hintersten unter Umständen durch das gänzliche Zurücktreten von Schwefligsäure, sowie stellenweise durch Wasserüberschuss beeinflusst.

Reinigung der Kammersäure.

V. Reinigung der Kammersäure. Die aus der grossen Kammer abgelassene Schwefelsäure hat ein durchschnittlich spec. Gewicht von 1,52 (= 50° B. oder 104° Tw.). Diese Säure wird entweder, wie z. B. zum Aufschliessen der Phosphate in den Düngerfabriken, in der Sulfatfabrikation, zur Darstellung von Eisenvitriol u. dgl., sofort verwendet, oder, wenn sie versandt werden

1) Lunge zeigt, dass im trockenen Zustande aus Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoffe vorwiegend oder ausschliesslich N_2O_4 gebildet wird. Bei überschüssigem Stickoxyde entsteht neben N_2O_4 auch viel N_2O_3, beide im Gaszustande. Bei Gegenwart von Wasser geht Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoffe ganz in Salpetersäure über. Wenn Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen, so entsteht selbst bei grösstem Sauerstoffüberschusse weder N_2O_4 noch HNO_3, sondern die Reaction ist: $2SO_4H_2 + 2NO + O = 2SO_2(OH)(ONO) + H_2O$. Bleikammerkrystalle, $SO_2 . NO_2 . OH$, bilden sich in den Bleikammern bei mangelndem Wasser. Vgl. J. 1866. 114; 1867. 166; 1884. 286 und 297.

soll, durch Abdampfen zur höchsten Concentration (= 1,84 spec. Gewicht = 66° B. = 168° Tw.) gebracht.

Bevor jedoch die Kammersäure verstärkt wird, werden ihr gewisse Verunreinigungen entzogen, die ihr in Folge der Fabrikationsmethode beigemengt sind. Früher waren der Schwefelsäure fremde Salze beigemischt in der betrügerischen Absicht, ihr specifisches Gewicht zu erhöhen. Man entdeckt diese Verunreinigungen durch Verdampfen der Säure in einem Platinschälchen und Wägen des Rückstandes. Bei einer normal bereiteten Schwefelsäure darf dieser Rückstand nicht mehr als 0,1 Proc. betragen. Die zufälligen Verunreinigungen der Schwefelsäure sind ausser kleinen Mengen von Blei, Kupfer, Eisen, Kalk, Thonerde, nach Umständen auch Selen und Thallium, hauptsächlich auch Oxydationsstufen des Stickstoffs und Arsens. Vorhandene Salpetrigsäure lässt sich aus der Schwefelsäure leicht durch etwas Oxalsäure entfernen, indem dieselbe bei der Zersetzung Kohlensäure und Kohlenoxyd abgibt: $N_2O_3 + 3\,CO = 3\,CO_2 = 2\,N$.

Der Arsengehalt der aus sicilischem Rohschwefel dargestellten Schwefelsäure ist so gering, dass er übersehen werden kann, desto grösser ist er dagegen in der aus Pyrit und als metallurgisches Nebenprodukt gewonnenen. Ist nun auch durch Einführung der Kuhlmann'schen kleinen Vorkammer in das Kammersystem ein grosser Theil der beim Rösten sich bildenden arsenigen Säure aus den gasigen Röstprodukten entfernt worden, ehe dieselben in die Schwefelsäurekammer treten, so ist doch der Arsengehalt der Pyritsäure immer noch ein namhafter.

Zur Entfernung des Arsens aus der Schwefelsäure wendet man verschiedene Methoden an. In vielen chemischen Fabriken benutzt man zu dem Ende das Schwefelwasserstoffgas, welches man entweder aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure (die zurückbleibende Lauge wird auf Eisenvitriol verarbeitet) oder nach Sinding's Vorschlag durch die Einwirkung von Generatorgasen auf Pyrit bei erhöhter Temperatur darstellt. Nach dem Hunt'schen Verfahren lässt man das Schwefelwasserstoffgas in mit Kieselbrocken gefüllte Gefässe treten, über welche die arsenhaltige Schwefelsäure strömt. Das Arsen wird auf diesem Wege als Schwefelarsen niedergeschlagen, welches man von der Schwefelsäure dadurch absondert, dass man letztere durch ein Sandfilter gehen lässt. Zu Oker lässt man die zu reinigende Kammersäure in kleinere Fällpfannen fliessen und verdünnt sie bis zu 46° (= 88° Tw. = 1,45 spec. Gewicht). Die Pfanne wird mit einem Bleideckel mit Wasserverschluss versehen und die Säure bis auf 75° erhitzt, worauf man so lange Schwefelwasserstoffgas in dieselbe einleitet, bis sie milchig von sich ausscheidendem Schwefel erscheint. Die ausgefällte Säure lässt man sechs Stunden lang sich klären und führt sie dann durch eine kleinere Filtrirvorrichtung, bestehend aus vier doppelbödigen Sieben, zwischen denen Asbest liegt, in einen Behälter, um sie hier für die Concentration anzusammeln. In den Schwefelsäurefabriken zu Chessy bei Lyon und wol auch anderwärts bedient man sich (nach dem Vorschlage von Dupasquier) zur Entfernung des Arsens des Schwefelbaryums, welches man in der Menge von 0,2 bis 0,3 Proc. der zu reinigenden Kammersäure zusetzt. Obgleich hierbei eine kleine Menge Schwefelsäure verloren geht, welche mit dem Baryum zu Sulfat zusammentritt, so ist doch dies Verfahren sehr zu empfehlen, da der aus Schwefelbaryum inmitten der Schwefelsäure sich entwickelnde Schwefelwasserstoff äusserst wirksam ist. Auch Natrium- und Baryumthiosulfat hat man zur Entfernung der Arsenigsäure aus der Schwefelsäure in Vorschlag gebracht. Das ausgefällte Schwefelarsen wird auf gelbes Arsenglas (vergl. S. 89) verarbeitet.

Da das Arsen fast durchgängig in der Schwefelsäure als Arsenigsäure vorhanden ist, so lässt sich auch durch Salzsäure, welche man in die Schwefelsäure einleitet, das Arsen entfernen. Es bildet sich hierbei Arsenchlorür ($AsCl_3$), welches bei einer Temperatur von 134° siedet und daher durch Erhitzen leicht von der bei 325 bis 330° siedenden Schwefelsäure befreit werden kann. Ist das Arsen als Arsensäure vorhanden, so muss vorher letztere zu Arsenigsäure reducirt werden; dies geschieht nach Kupferschläger durch Einleiten von Schwefligsäure, nach Buchner durch Erhitzen der Schwefelsäure mit etwas Holzkohle, wo ebenfalls Schwefligsäure sich bildet. Die Arsenigsäure wird dann entweder mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Chlorwasserstoff entfernt. Die in der Schwefelsäure vorhandenen Blei-, Indium- und Thalliumverbindungen werden bei der Reinigung der Säure mittels Schwefelwasserstoff als unlösliche Sulfurete mit abgeschieden. Eisen findet sich in Form von Ferrisulfat in der aus Pyriten erhaltenen Schwefelsäure, namentlich in der im Gloverthurme concentrirten Säure.

Concentration der Schwefelsäure.

VI. Concentration der Schwefelsäure. Wenn man Kammersäure erhitzt, so beginnt sie bei 130 bis 135° zu sieden, der Siedepunkt steigt aber fortwährend, bis endlich bei 338° ein constanter Siedepunkt erreicht ist. Diese letztere Säure nun ist es, welche man beim Einkochen von Kammer-

säure stets erhält. Sie ist eine Säure von 98 Proc. H_2SO_4, welche beim Eindampfen bei gewöhnlichem Luftdruck kein Wasser mehr abgibt.

Man concentrirt die Kammersäure durch Austreiben des Wassers durch Erhitzen in offenen Bleipfannen bis zu 60 bis 62° B. (= 140 bis 146° Tw. = 1,70 spec. Gewicht), dann in Gefässen aus Platin oder Glas bis zu 66° B. (= 168° Tw. = 1,84 spec. Gewicht).

Concentration der Kammersäure in Bleipfannen. Schwefelsäure (Kammersäure) greift beim Erhitzen in Bleigefässen das Blei erst dann an, sobald die Concentration eine Grädigkeit von 63° B. überschritten hat, woraus hervorgeht, dass die Verstärkung der Kammersäure in Bleigefässen nur bis auf 60 bis 62° B. getrieben werden kann[1]).

Die Bleipfannen sind gewöhnlich mit unterschlägiger Feuerung versehen, doch gibt es auch deren mit oberschlägigem Feuer (vgl. J. 1872. 239).

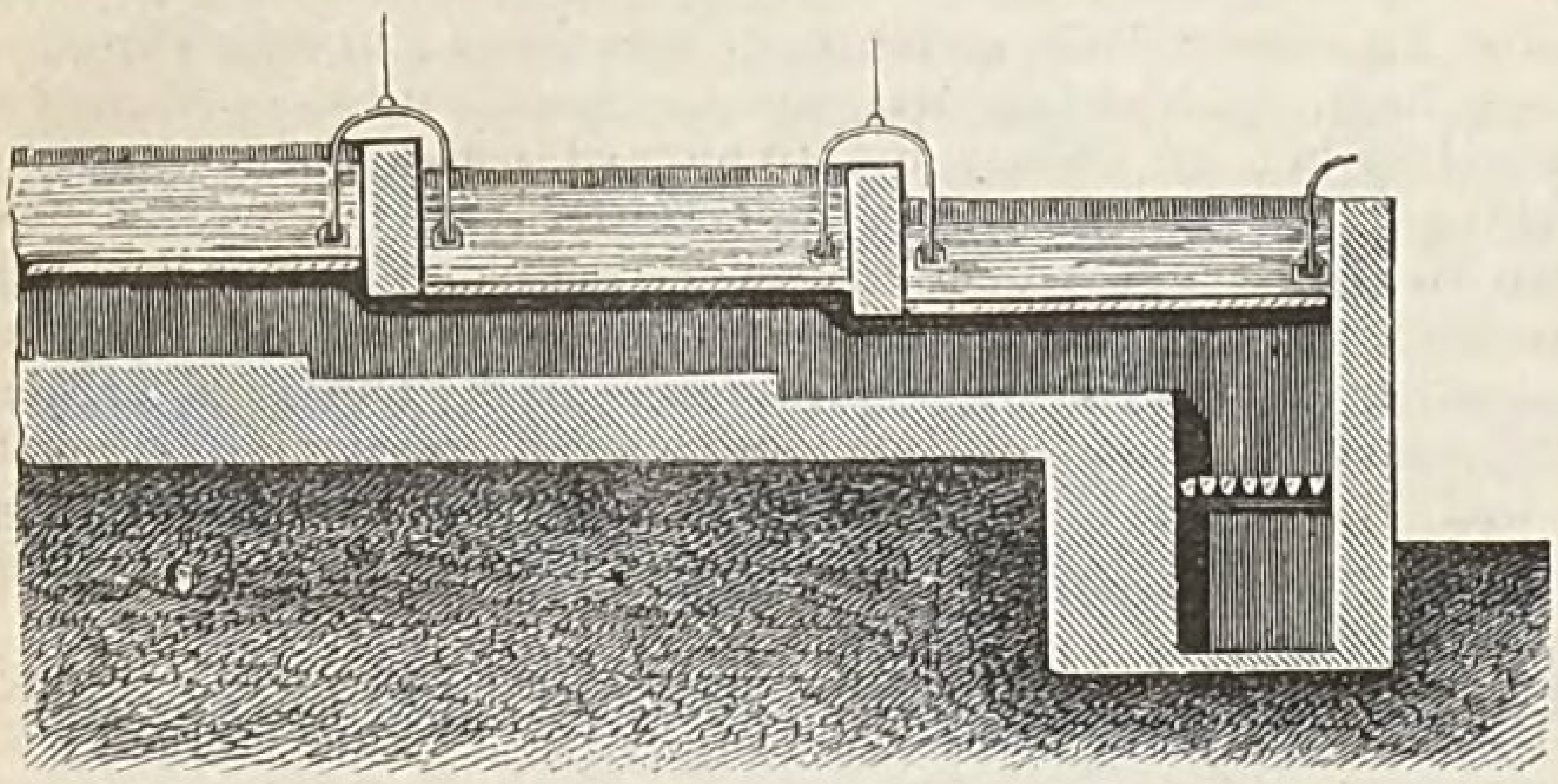
Eine Pfanne der ersten Art ist durch Fig. 147 versinnlicht. In der Regel sind mehrere Pfannen staffelförmig angeordnet, so dass jede folgende Pfanne von 40 bis 50 Centim. Tiefe 3 bis 7 Centim. tiefer steht als die vorhergehende. Ueber der Wand, welche je zwei Pfannen trennt, hängt man kleine Heber auf, deren Schenkel in daran befestigten kleinen cylindrischen Gefässen stehen. Die Heber sind stets gefüllt. Senkt man sie über die Scheidewand in die Flüssigkeit, so läuft die Schwefelsäure aus der einen Pfanne in die zunächst tieferstehende. Die Grädigkeit nimmt in den einzelnen Pfannen allmählich zu. Sind vier Pfannen vorhanden, so wird

in der obersten	Pfanne eine Grädigkeit erreicht von etwa	53 bis 54° B.
„ „ darauf folgenden	„ „ „ „ „ „	55 bis 56° B.
„ „ dritten	„ „ „ „ „ „	57 bis 58° B.
„ „ vierten	„ „ „ „ „ „	58 bis 60° B.

Aus der letzten Bleipfanne geht die Schwefelsäure sofort in die Concentrationsgefässe aus Platin oder Glas, um dort auf 66° B. gebracht zu werden. Damit die 1,5 Centim. starken Bleiplatten nicht schmelzen, ruhen die Pfannen auf Eisenplatten.

Bei Pfannen der zweiten Art streichen die Feuergase über die Säure hin, die sich in einer Bleipfanne in der Sohle des Herdes eines Flammenofens befindet. Die hierbei eintretende Schwärzung der Säure ist nicht nachtheilig, wenn z. B. die Schwefelsäure zur Sodafabrikation dienen soll. In der Rhenania bei Aachen bediente man sich früher zur Verstärkung der Kammersäure eines Flammenofens mit einer Bleipfanne, welche 1,85 Meter lang, 1,25 Meter breit und 0,26 Meter hoch ist und von der gemauerten Feuerbrücke um 15 Centim. überragt wird. Die Kammersäure strömt seitlich in solcher Höhe in die Pfanne ein, wie hoch dieselbe in der Pfanne stehen soll. Am Boden befindet sich ein Bleiheber zum Abziehen der concentrirten Säure. Die durch Abgabe von Wasser an der Oberfläche entstandene concentrirte Säure sinkt zu Boden und fliesst durch den Heber ab. Die durch die Feuergase der Säure zugeführten Unreinigkeiten schwimmen auf der Oberfläche.

Fig. 147.



Um Schwefelsäure mit indirektem Wasserdampf zu concentriren, wird in Duisburg das Eindampfen in mit Blei ausgekleideten Holzkästen vorgenommen, welche eine Länge und Breite von 4 Meter haben. Auf dem Boden jedes Kastens liegen zwei Bleischlangen von je 45 Meter Länge, 0,03 Meter lichter Weite und 0,007 Meter Wandstärke, durch welche der Dampf strömt, während der Kasten mit Säure gefüllt ist. Damit das Condensationswasser aus den Röhren gut abläuft, hat der Boden die Form einer abgestumpften Pyramide und ist der Behälter in der Mitte 0,6 Meter und an den Seiten 0,3 Meter hoch. Die beiden Enden jeder Rohrleitung stehen mit dem Dampfkessel in Verbindung und können durch Hähne abgesperrt werden. Der

1) Nach Versuchen von Mallard (1874) greift Schwefelsäure von 61° bis 65,5° B. beim Kochen das Blei unter Bildung von Schwefligsäure, Bleisulfat und Schwefel an ($SO_2 + 2Pb = S + 2PbO$).

Dampfkessel liegt etwas tiefer als die Concentrationskästen, welche ihren Dampf aus einer von dem Dome des Kessels abführenden Leitung erhalten. Die Röhren, welche den Dampf aus den Concentrationskästen entlassen, neigen sich nach dem Dampfraume des Kessels hin, so dass sie ein Zurückfliessen des Condensationswassers in den Kessel gestatten. Der Concentrationskasten wird mit Kammersäure von 1,5 Vol.-Gew. gefüllt und so lange mit Dampf erwärmt, bis das Vol.-Gew. auf 1,7 gestiegen ist. Alsdann wird der ganze Inhalt des Kastens in einen mit Blei ausgekleideten Holzbehälter entleert. In diesem Säurebehälter befindet sich ein Schlangenrohr, welches die Kammersäure auf ihrem Wege nach den Concentrationskästen durchfliessen muss, diese letzteren werden also stets mit einer durch die heisse concentrirte Flüssigkeit bereits vorgewärmten Säure gespeist. Die Dampfspannung im Kessel beträgt 3 Atmosphären Ueberdruck und werden in einem Apparate von der angegebenen Grösse in 24 Stunden 5000 Kilogrm. Säure von 1,7 Vol.-Gew. erhalten. Der Kohleverbrauch stellt sich auf 9 Kilogrm. Steinkohle für je 100 Kilogrm. concentrirte Schwefelsäure. Der Bleiverbrauch beträgt für die Tonne Schwefelsäure 0,2 Kilogrm. Blei. Dem Kessel braucht nur in dem Maasse Wasser zugepumpt zu werden, als durch undichte Flantschen Dampf verloren geht. Es ist rathsam, über dem Concentrationskasten einen Bretterverschlag anzubringen, um bei einem etwaigen Platzen der Dampfröhren eine Verletzung der Arbeiter durch die umhergeschleuderte heisse Schwefelsäure zu verhüten. Delplace machte in der Fabrik zu Stolberg die Beobachtung, dass die bleiernen Dampfröhren besonders an derjenigen Stelle angegriffen werden, an welcher sie in die Schwefelsäure eintauchen. Der Staub, welcher sich, wenn auch in geringem Maasse, im Laufe der Zeit auf den Röhren ansetzt, saugt durch Capillarattraction die Schwefelsäure einige Centimeter über dem Stand der Flüssigkeit in der Pfanne; diese Säure wird durch den Dampf sehr bald concentrirt und gibt auf diese Weise zu einer starken Corrosion des Bleies Veranlassung. Seitdem man an der Stelle, wo das Dampfrohr in die Säure taucht, eine nach oben sich öffnende Bleiglocke von etwas grösserem Durchmesser als der des Dampfrohres an letzteres angelöthet hat, ist dem erwähnten Uebelstande vollkommen abgeholfen. Die äussere Bleiwand der Glocke ist auch jetzt noch mit einer dünnen feuchten Staubschicht bekleidet, die aber nicht mehr durch Dampf erwärmt wird. Die Dampfconcentration hat sich in den letzten Jahren vielfach Eingang verschafft. Es verflüchtigt sich wegen der niedrigen Temperatur bei der Dampfconcentration keine Schwefelsäure; auch hat das Verfahren noch den grossen Vortheil der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohlenverbrauchs und einer wesentlichen Verminderung des Arbeitslohns.

Auch die heissen Gase der Giessöfen werden vielfach zum Eindampfen der Schwefelsäure benutzt. In diesem Falle stellt man Bleipfannen auf oder hinter die Kiesbrenner, oder man leitet die Schwefligsäure aus den Oefen in einen mit hart gebrannten Ziegelsteinen ausgefüllten Bleithurm. Die Anlage von Pfannen auf den Oefen hat den Uebelstand, dass wenn die Pfannen undicht werden, die auslaufende Säure den Ofen ruinirt. Es ist in der That mehrfach vorgekommen, dass bei derartiger Construktion die Schwefelsäurefabrikation bereits nach Jahresfrist eingestellt und der Kiesofen ganz neu aufgebaut werden musste. Vortheilhaft ist es, die Pfannen hinter dem Ofen aufzustellen und gleich einen zweiten Kanal zu construiren, welcher den Ofen mit der Kammer in Verbindung setzt, so dass auch für den Fall, dass Reparaturen an den Pfannen nothwendig werden, die Schwefelsäurefabrikation unbehindert fortbetrieben werden kann.

Die Concentration der Kammersäure durch die heisse Schwefligsäure zu Gloverthurmsäure ist Seite 285 besprochen worden.

Vollendung der Concentration der Schwefelsäure. Die in den Bleipfannen erhaltene Säure von 60° B. (Pfannensäure) ist für die meisten Anwendungen (z. B. für die Fabrikation der Soda, der Stearinsäuregewinnung mit Schwefelsäureverseifung, die Fabrikation von aufgeschlossenen Phosphaten, von Salpetersäure u. dgl.) concentrirt genug, ja bedarf selbst in vielen Fällen noch einer namhaften Verdünnung. Soll aber die Säure verschickt werden und will man nicht grössere Mengen von Wasser transportiren, oder bedarf man einer concentrirteren Säure, so muss die Säure weiter concentrirt und auf eine Stärke von 66° B. (= 1,847 spec. Gewicht) gebracht werden. Es sei hierbei bemerkt, dass die in vielen Schwefelsäurefabriken üblichen Baume'schen Aräometer empirisch construirt sind und mit dem rationell construirten Instrumente nicht übereinstimmen. Die Skala wird nämlich hergestellt, indem man den Punkt, bis zu welchem das Instrument in gewöhnlicher (!) Schwefelsäure einsinkt, mit 66° bezeichnet und den Abstand zwischen diesem Punkt und dem Wasserpunkt in 66 Theile theilt und die Theilung über 66° hinaus fortsetzt. Mehrere Schwefelsäuren, die an dem empirischen Instrumente 66° B. zeigten, hatten ein spec. Gewicht von 1,80 und 1,81, mithin hatten diese Säuren nur eine Stärke von 64 bis 65° B. Die von einigen Fabriken als Säure von 67° B. verschickte Schwefelsäure hat eine Dichte von 1,842 und entspricht somit nur einer Säure von 65,7° B. (J. 1880. 259; 1882. 263).

Die Concentration in Glasgefässen ist vielfach verbreitet. In England werden mehr als 70 Proc. aller Schwefelsäure in Glas verstärkt, dessen Ankauf und Unterhaltung kaum die Hälfte beträgt von den jährlichen Zinsen, welche ein Platinapparat erfordert. Früher wendete man hierzu Glasretorten von der gewöhnlichen Form an, welche in der Zahl von 10 in Sandbädern in einem Galeerenofen liegen (Fig. 148). Diese Retorten sind mit Allongen versehen, welche in steinzeugene Ballons münden, um die sich entwickelnden Dämpfe zu verflüssigen. Gegenwärtig gibt man den Glasgefässen eine andere Gestalt. In der Fabrik von Chance u. Comp. in Oldbury bei Birmingham haben sie die in Fig. 149 dargestellte Form. Das Glasgefäss *B*

Fig. 148.

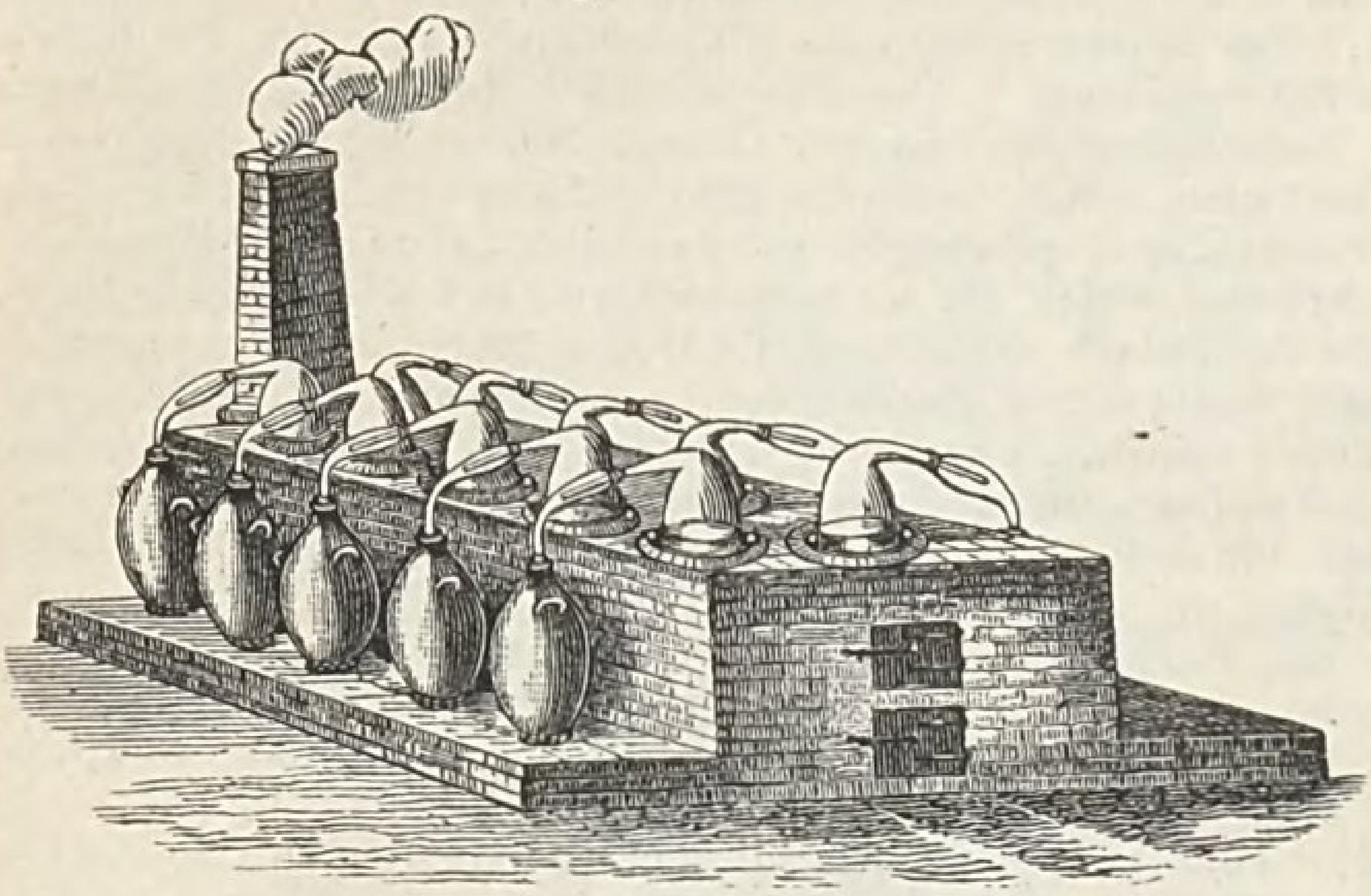
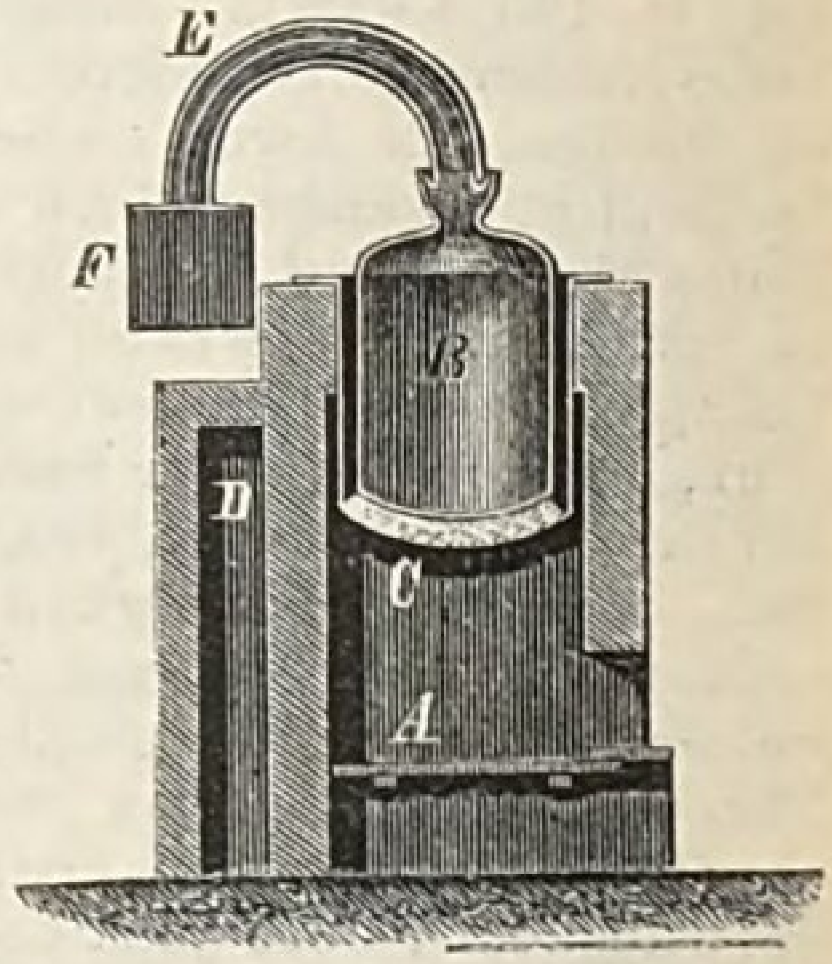


Fig. 149.

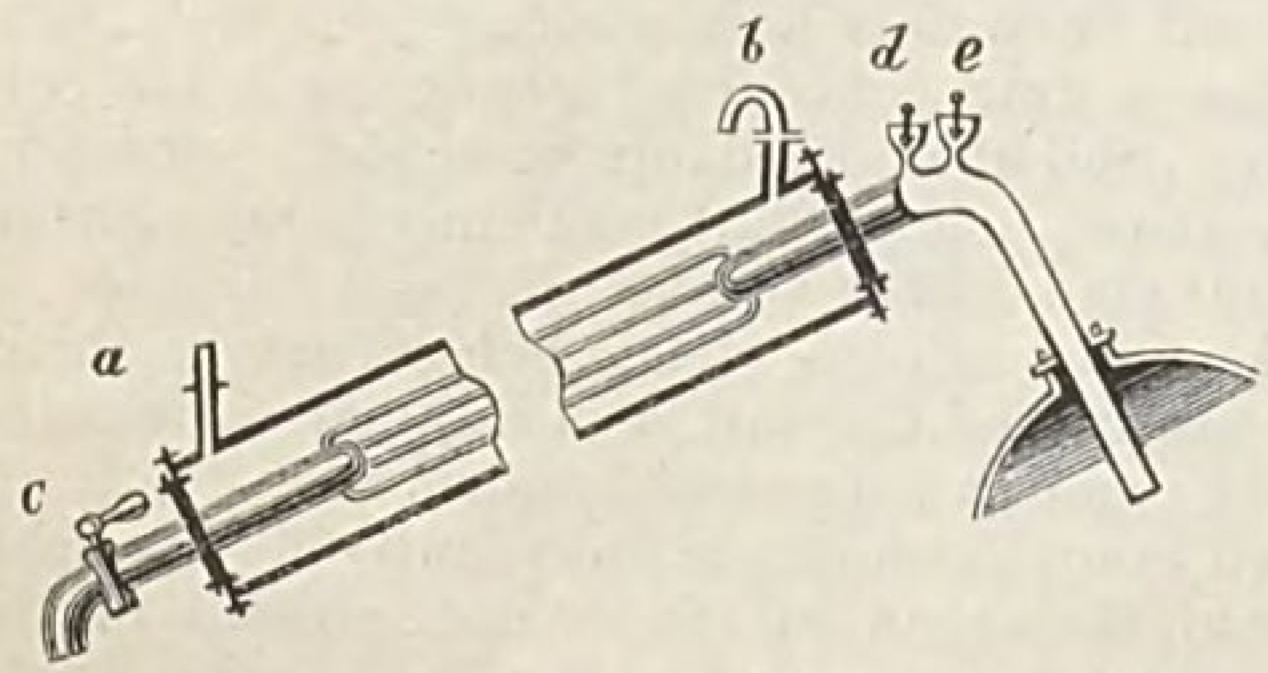


von 85 Centim. Höhe und 45 Centim. Weite fasst 136 Liter und gibt bei jeder Operation 87 Liter (= 160 Kilogrm.) concentrirte Schwefelsäure. *A* ist der Feuerraum und *C* das eiserne Sandbad, welches nur auf dem Boden Sand trägt. Die Gase entweichen durch *D* in den Schornstein. Ein gebogenes Glasrohr *E* steht mit dem Bleigefäss *F* in Verbindung, in welchem das abdestillirte Wasser sich condensirt. Nach beendigter Verstärkung werden die Röhren *E* abgenommen und die Säure mit einem gläsernen Heber entfernt, ohne die Glasgefässe aus ihrer Lage zu bringen. Während der Arbeit ist der obere Theil der Glasgefässe durch Stulpen aus Steinzeug oder Schwarzblech gegen Abkühlung und Zugluft geschützt.

Gegen concentrirte Schwefelsäure erweist sich das Platin keineswegs als unangreifbar, namentlich bei Gegenwart von Nitrose (J. 1880. 235). Der Betrieb der Concentration der Schwefelsäure ist entweder ein periodischer oder ein continuirlicher, je nachdem man den Kessel nach beendigter Concentration entleert und von neuem füllt, oder die Säure in einem dünnen Strahl constant zu- und abfliessen lässt.

Die Platinapparate haben entweder einen Platin- oder einen Bleihut. Die bei der Verstärkung überdestillirte Säure von 15 bis 20° B. wird entweder in die Bleipfanne zurückgegeben oder für sich zur Herstellung einer reineren Säure concentrirt oder endlich direkt verwendet.

Fig. 150.



Die Abkühlung der in dem Platinapparat concentrirten Schwefelsäure sucht man auf verschiedene Weise zu erzielen, so namentlich durch Anwendung des Bréant'schen Hebers (Fig. 150) aus Platin. Sein ausserhalb des Kessels befindlicher Schenkel ist ungefähr 5 Meter lang und mit einer 15 Centim. weiten kupfernen Röhre von 4 Meter Länge versehen, welche bei *a* mit kaltem Wasser gefüllt wird, während das erwärmte Wasser bei *b* abfliesst. Zur Vermehrung der Oberfläche des Hebers theilt sich das Hauptrohr in vier enge Röhren. Man füllt den Heber, indem man den Hahn bei c schliesst, dann bei dem Kugelventile *b* und dem bei *e* Schwefelsäure eingiesst; darauf giesst man zum luftdichten Verschluss in die Kugelventile etwas Schwefelsäure und öffnet den Hahn bei *c*, worauf die Schwefelsäure abfliesst. Müsste man mit dem Abziehen der Säure warten, bis dieselbe sich in dem Kessel abgekühlt hätte, so würde man Zeit verlieren und der Kessel nicht in einem seinem hohen

Preise entsprechenden Verhältnisse benutzt werden können. Die Säure tritt siedend heiss in den kürzeren Schenkel des Hebers, der in dem Kühlapparate *K* liegt, kühlt sich aber, während sie durch den längeren Schenkel fliesst, ab und gelangt ziemlich erkaltet in die zur Versendung dienenden Ballons.

Die Einrichtung eines Platinapparates mit Platinhelm ergibt sich aus den Zeichnungen Fig. 151, 152, 153 und 154. Das Platinrohr *d* verbindet den Helm *B* mit einem in Wasser liegenden Kühlrohr aus Blei. Das S-förmig gebogene Platinrohr *i* mit Trichter zeigt auch zuweilen die Gestalt wie Fig. 151. Die Pfannensäure strömt aus der Pfanne *a* (Fig. 152) mittels einer einfachen Vorrichtung in den Platinkessel. *g* ist ein cylinderförmiges Gefäss aus Blei und mit einer Abflussröhre *h* versehen, *m* ist ein ähnlicher Bleicylinder, hat aber an der Seite einen

Fig. 151.

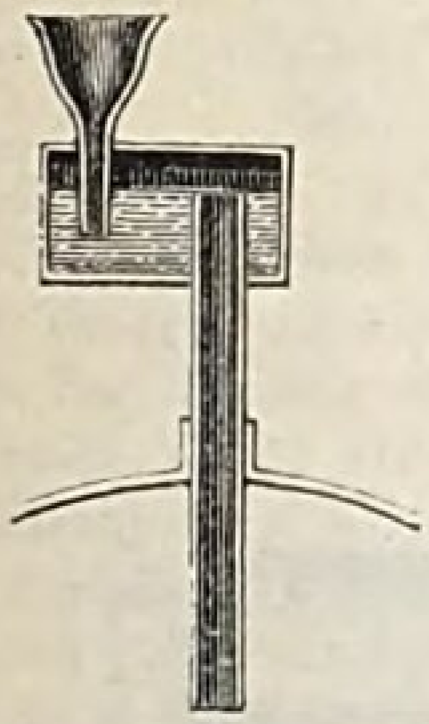


Fig. 152.

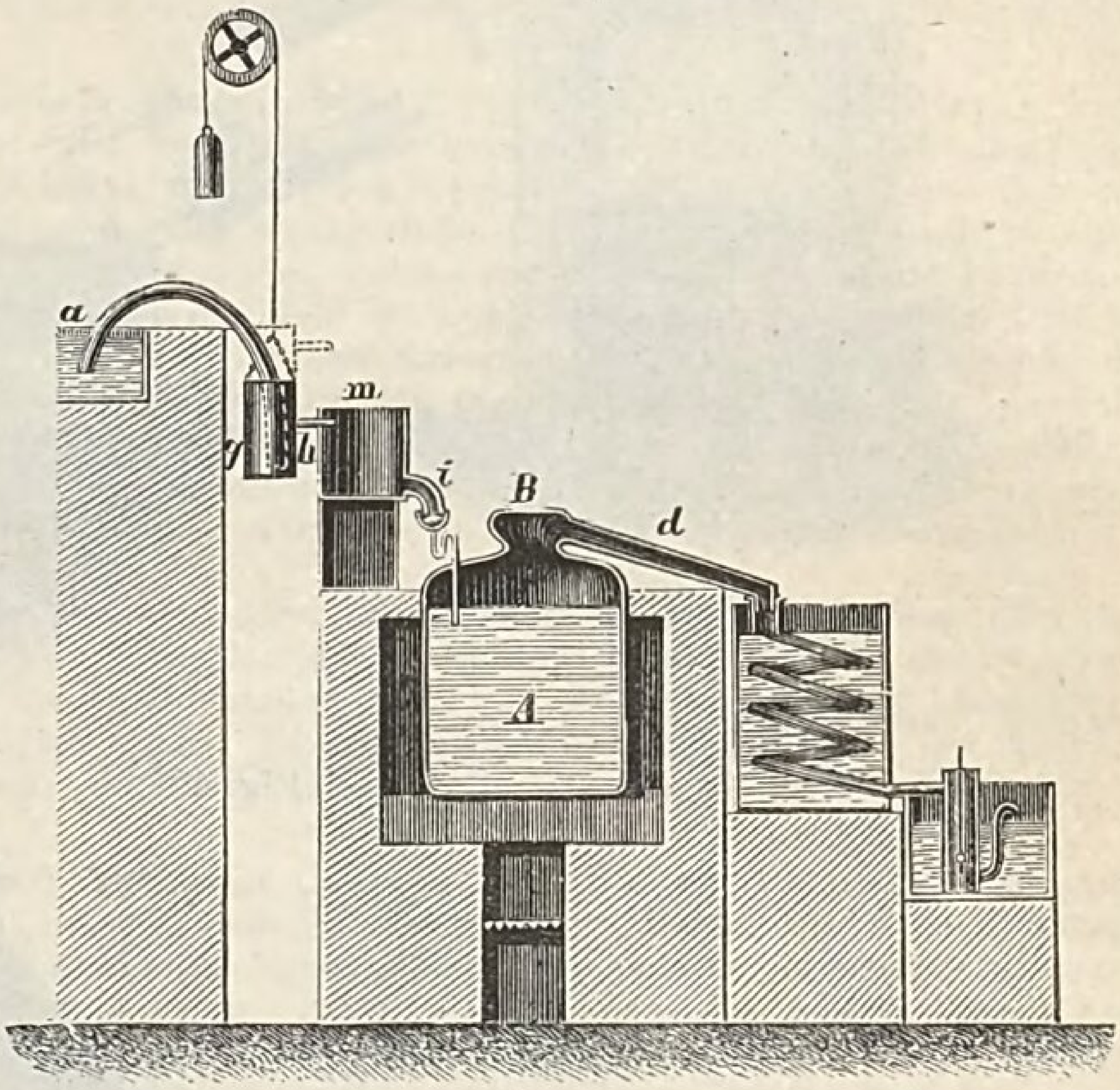
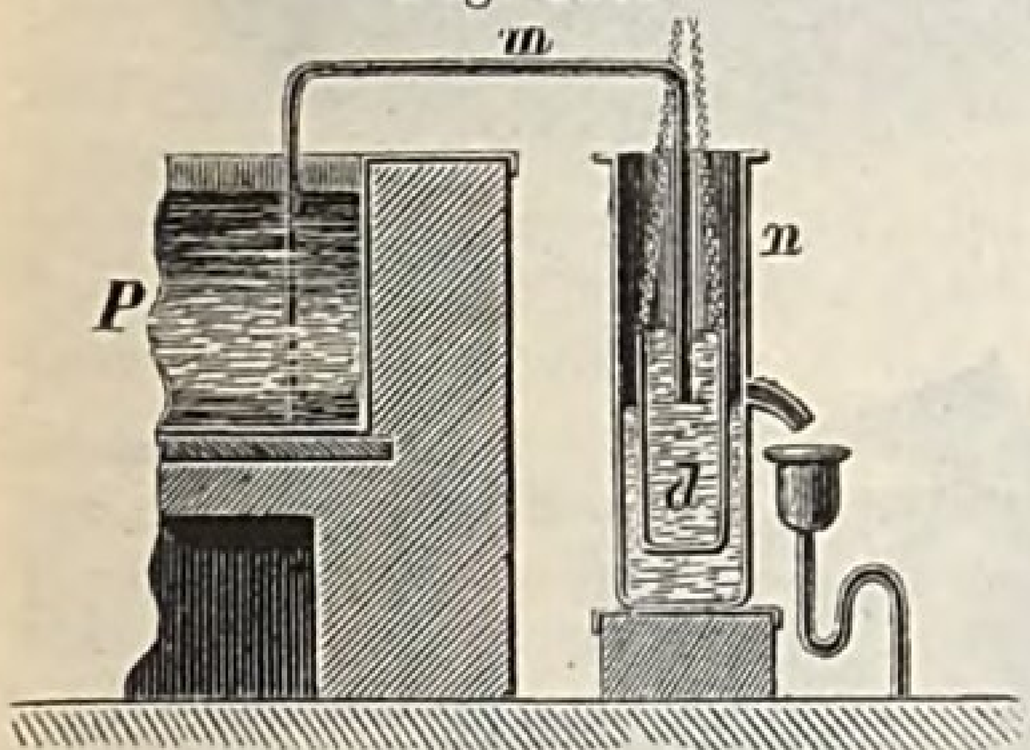


Fig. 153.



Einschnitt, so dass die Röhre *h* sich darin auf- und abbewegen kann, wenn der Cylinder *g* in die Höhe gezogen oder herabgelassen wird. Ein gefüllter Bleiheber verbindet *a* mit *g*. Wird nun der Cylinder *g* so weit nach oben gezogen, wie es in Fig. 152 durch die punktirten Linien angegeben ist, so fliesst der Heber nicht mehr, wird er dagegen herabgelassen, so fliesst die Pfannensäure durch den Trichter *i* in den Kessel *A*. Einfacher noch ist die durch Fig. 153 versinnlichte Einrichtung. Ein Heber *m* taucht in die Pfanne *P*, andererseits in das Schnabelgefäss *n*. Je nachdem nun der an der Kette hängende kleine Cylinder *d* gehoben oder gesenkt wird, verändert man die ausfliessende Säure oder hemmt den Ausfluss gänzlich. Fig. 154 (S. 296) zeigt den Apparat im Durchschnitte rechtwinklig zu Fig. 152. In dem Platinkessel *A* befindet sich ein durchlöchertes Platinrohr *o*, in welchem ein Schwimmer aus Glas sich befindet, der den Stand der Säure in dem Kessel anzeigt. *d* ist ein Platinheber, dessen langer Schenkel in einer mit kaltem Wasser gespeisten weiten eisernen Röhre liegt. Der Heber, welcher gewöhnlich ein Bréant'scher ist, endigt in einem Platinhahn *i*. Der Platinkessel geht auf einer Scheibe von feuerfestem Thon, in der Löcher sich befinden, durch welche die Flamme dringt und die Retorte umspielt. Die Dichte der durch das Helmrohr *d* (Fig. 152) abdestillirenden Säure (Tropfsäure) bildet ein Kennzeichen für den Gang der Arbeit. In den Fabriken zu Oker am Harze gibt eine Stärke der Tropfsäure von 20° B. an, dass Schwefelsäure in dem Platinkessel 66grädig geworden und zum Ablassen fertig sei. Sie strömt dann zur Abkühlung durch den Kühlapparat *d* und das Kühlrohr *h* in das Bleigefäss *k*, welches mit kaltem Wasser aus *n* umgeben ist. Die genügend abgekühlte Säure fliesst in die bekannten, etwa 100 Kilogrm. fassenden grossen Ballons, welche in Körben aus Weidengeflecht mit Stroh verpackt und mit einem thönernen Pfropfen verschlossen werden, welcher in ein Gemenge von flüssigem Schwefel mit Glaspulver getaucht wurde. In den Vereinigten Staaten (so z. B. in der chemischen Fabrik von Gebr. Lennig in

Philadelphia) verpackt man die Glasballons in grosse Holzkisten, welche mit eisernen Bändern versehen sind.

In neuerer Zeit wendet man zur Concentration der Schwefelsäure zuweilen Platinapparate mit Bleihut an. Der Apparat von Johnson, Matthey und Comp. (Fig. 155) besteht aus einer 0,75 Meter weiten und 0,50 Meter hohen Platinblase *a*, deren oberer etwas erweiterter Rand mit einer 5 Centim. langen Umbiegung *b* versehen ist. Dieser nach aussen gebogene Rand bildet mit einer um die eingemauerte Platinblase liegenden und auf der Ofenmauer ruhenden Rinne c

Fig. 154.

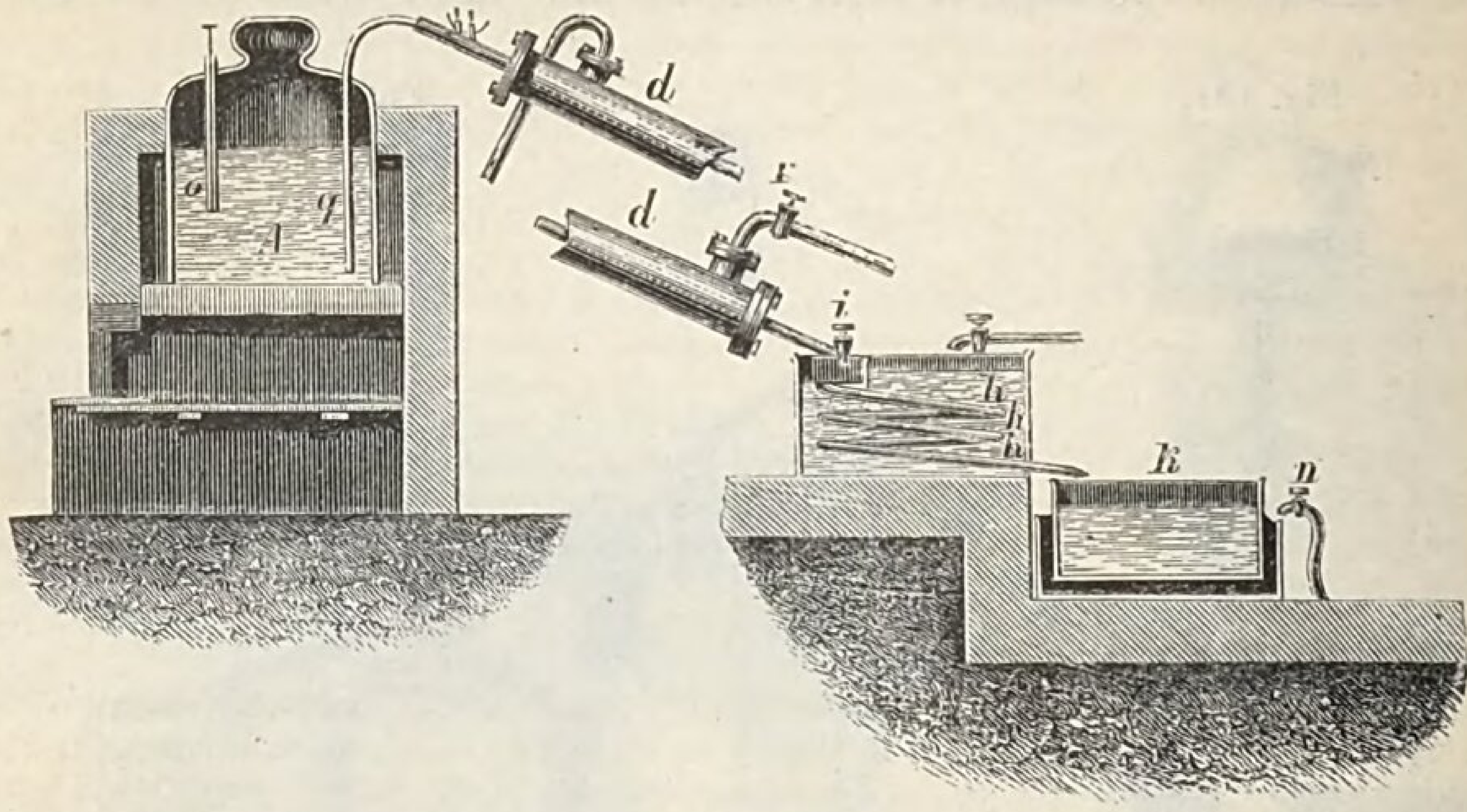
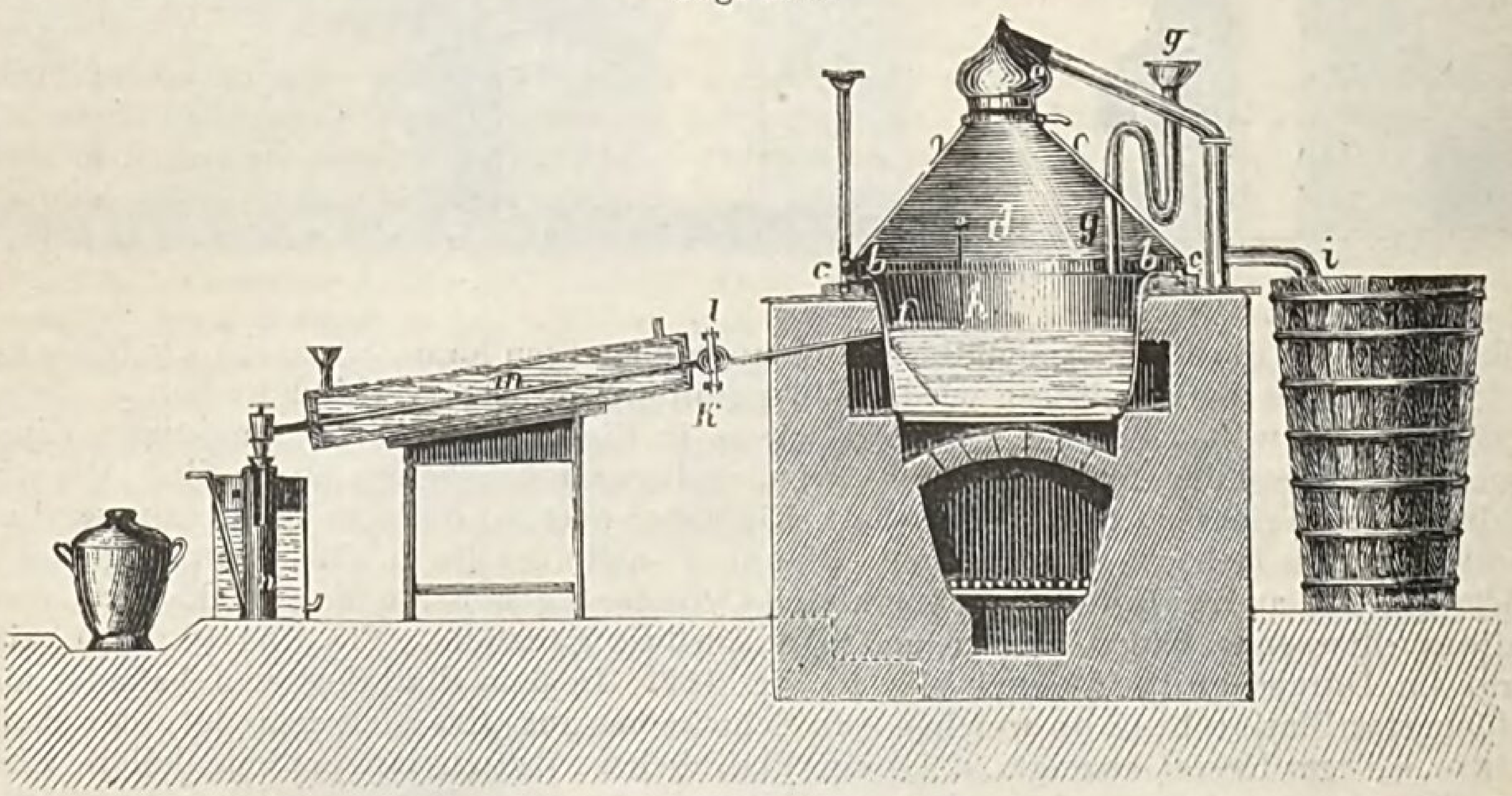


Fig. 155.



von Platin einen hydraulischen Verschluss, welcher zum Schutze des Platins in einer Rinne von Eisen oder Blei eingepasst ist; in dieser etwa 15 Centim. breiten Rinne ruht zugleich der kegelförmige Hut von starkem Blei *d*, welcher die Platinschale mithin gleich einem Deckel verschliesst und auf dessen oberem Theil ein niederer Helm *e* mit stark abgeneigtem Rohre, beide ebenfalls von Blei, dicht verbunden oder verlöthet ist. Der Heber zum Abfliessen der concentrirten Säure ist an der Seite der Schale in der Höhe des bestimmten Säurestandes bei *f* angebracht, so dass, wenn die Säure in der Schale diesen Stand übersteigt, sie von selbst abläuft, ohne dass man den bis zum Boden der Schale reichenden Heber anziehen oder füllen müsste. Auf dem bleiernen Hut ist sowohl das gewöhnliche Zuflussrohr *g* für die zu concentrirende 60grädige Säure, als auch die Vorrichtung *h* zur Sondirung des Säurestandes eingelöthet; das vom Helme abneigende Rohr ist auf geeignete Weise mit der neben dem Ofen befindlichen Kühlschlange *i* in Verbindung

gesetzt, um die oben entweichenden Dämpfe der Condensation zuzuführen. Der oben erwähnte Heber zum Abfliessen der fertigen Säure ragt an der Seite des Kesselofens bei *k* hervor und steht mittels Kugelgelenk *l* mit dem Röhrenkühler *m* von nur etwa 1,50 Meter Länge in Verbindung, aus welchem schliesslich die Säure noch durch einen sehr wirksamen Topfkühler *n* geht, der es möglich macht, die fast völlig abgekühlte Säure unmittelbar in die Ballons laufen zu lassen. Um den bleiernen Hut kühl zu erhalten und ihn vor dem Einsenken in Folge der grossen Hitze der kochenden Schwefelsäure zu bewahren, ist er mit einer cylindrischen Wandung umgeben, wodurch der Hut selbst eine Art Abdampfpfanne bildete, die, stets mit Kammersäure gefüllt, den doppelten Zweck der Kühlung und der Abdampfung erzielen soll. Der Apparat bezweckt: 1) Verminderung der Kosten für einen Concentrirkessel von gleichen oder grösseren Dimensionen; 2) Förderung der Concentration, indem sich der grösste Theil des Wassergehaltes schon am Hute condensirt und an seiner steilen innern Fläche nach dem Wasserverschluss abgeleitet wird; 3) dass die Platinschale zum Zwecke des Reinigens und etwaigen Ausbesserns durch Wegnehmen des Hutes leichter zugänglich ist.

Concentrator von Faure und Kessler.

Sehr beachtenswerth erscheint der Platin-Blei-Concentrator von Faure u. Kessler. Er bezweckt eine grosse Leistungsfähigkeit der Concentration der Schwefelsäure, verbunden mit grosser Ersparniss an dem so theuren Platin. Er besteht in einer sehr grossen, aber wenig tiefen Platinpfanne, oder in einigen mit einander in Verbindung stehenden, flachen Pfannen, welche von unten durch direkte Feuerung geheizt werden. Die Höhe der Schwefelsäureschicht ist nur eine geringe. Ueber der Platinpfanne befindet sich ein Häuschen aus Blei, dessen Aussenseiten durch einen Wasserstrom abgekühlt sind. An der innern Fläche condensiren sich die von der Schwefelsäure von den Platinpfannen aufsteigenden sauren Dämpfe, welche durch eine Rinne nach aussen abgeleitet werden. Die Schwefelsäure fliesst in einem continuirlichen Strom von hinten nach vorn und wird hier auf die gewöhnliche Art durch einen Platinheber als 66grädige Säure ebenfalls continuirlich abgezogen[1]).

Obgleich die Verstärkung der Schwefelsäure durchgängig entweder in Glas- oder in Platingefässen geschieht, so sind beide Methoden doch von Schattenseiten nicht frei, erstere wegen des Bruches, letztere wegen der Zerstörbarkeit des Platin durch siedende Schwefelsäure, besonders bei Gegenwart von salpetriger Säure. Es darf daher nicht auffallen, dass das Streben der Fachtechniker darauf gerichtet war, Glas und Platin für die Concentration der Schwefelsäure entbehrlich zu machen.

Andere Verfahren der Concentration.

Fr. Kuhlmann hat schon i. J. 1844 die Anwendung des luftverdünnten Raumes empfohlen. Es ist jedoch weder diesen Vorschlägen, noch denen Keller's und de Hemptinne, die gleichfalls Vacuumpfannen in die Schwefelsäurefabrikation einführen wollten, gelungen, sich Eingang in die Praxis zu verschaffen. Dasselbe Schicksal hat zum Theil der Vorschlag Clough's gehabt, die Concentration der Schwefelsäure in Bleipfannen bis auf 66° zu treiben, die am Boden kalt gehalten werden. — E. Kopp bemerkt, dass man nach Clough's Concentrationsverfahren einen beträchtlichen Verlust an Schwefelsäure zu befürchten haben wird, da die Schwefelsäure, wenn sie fast das Maximum der Concentration erreicht hat und bis auf 300° erhitzt worden ist, reichliche Dämpfe ausgibt, was von Storer, der eine Schilderung dieses Apparates gegeben hat, nicht zugestanden wird. Wie es scheint, ist Godin's von mehreren Schwefelsäurefabriken angenommenes Verfahren der Concentration der Schwefelsäure in Bleipfannen mit oberschlägigem Feuer ähnlich.

Zur Concentration von Schwefelsäure in eisernen Pfannen empfiehlt J. Grindley eine gusseiserne Pfanne, deren oberer Theil durch einen Asbestkitt gegen zu starke Erhitzung geschützt ist. Man füllt die Pfanne bis zu dem geschützten Theile mit Schwefelsäure von 66° B. und lässt die zu concentrirende Säure ununterbrochen so zufliessen, dass die Concentration in der Pfanne nicht unter 65° B. sinkt; das Gusseisen soll dann nicht angegriffen werden.

Nach den Vorschlägen von Seckendorff concentrirt man die Schwefelsäure nicht durch Abdampfen, sondern durch Destillation aus gusseisernen Retorten mit flachem Boden, die mit so viel Bleisulfat, Sand oder Gyps gefüllt sind, dass die Säure damit einen Brei bildet. Die beim Erhitzen anfangs entweichenden schwachen Säuredämpfe werden durch ein Bleirohr der Kammer zugeführt, die später erscheinende concentrirte Säure von 66° B. aber für sich aufgefangen. Auf diese Weise wird eine reine und concentrirte Säure gewonnen und die eiserne Retorte nur wenig angegriffen. Nach W. Gossage endlich soll die Verstärkung der Schwefelsäure durch einen Strom überhitzter Luft ausgeführt werden, welchen man durch einen mit Kieselsteinen angefüllten Bleithurm treibt, in welchem die zu concentrirende Säure von oben nach unten läuft.

1) Vgl. J. 1876, 319; 1880, 234 u. 259; 1883, 266; 1884, 299.

Leider wird zu viel Säure von den Wasserdämpfen mit fortgerissen. Ein ganz ähnlicher Apparat ist in jüngster Zeit von Cotelle construirt und empfohlen worden.

Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels enthält bekanntlich 93 bis 96 Proc. sogen. Monohydrat, H_2SO_4. Ausnahmsweise wird durch weitere Verdampfung in Glas- oder Platingefässen hieraus stärkere Säure von 97 oder höchstens 98 Proc. dargestellt; noch stärkere Säure lässt sich auf diesem Wege nicht gewinnen, da das Monohydrat selbst schon bei mässiger Erwärmung sich theilweise dissociirt und Säure von 98 bis 98,5 Proc. zurücklässt. G. Lunge hat nun gefunden, dass man durch Abkühlung von 98procentiger Säure sehr leicht auf fabrikmässigem Wege bei wenig unter 0° Monohydrat auskrystallisiren lassen kann, dass man dieses aber auch aus Säuren von 97 oder sogar 96 Proc. ebenfalls noch durch mässige Abkühlung (etwa auf — 10°) erhalten kann, wenn man die Erscheinung der Ueberschmelzung durch einige eingeworfene Krystalle des Monohydrates mit oder ohne Umrühren aufhebt. Man stellt zunächst durch Gefrierenlassen bei etwa — 10° einer 98procentigen Säure, welche durch Mischen von gewöhnlicher mit rauchender Schwefelsäure gewonnen wurde, eine kleine Menge von Monohydratkrystallen her. Die 96- bis 97procentige Schwefelsäure wird nun auf mindestens 0° abgekühlt; dann wirft man einige Krystalle hinein und kühlt unter Umrühren weiter, bis die Krystallbildung beendigt ist. Hierauf trennt man die Mutterlauge von den Krystallen durch Abtropfen, Absaugen, Pressen, Ausschleudern u. dgl., wobei die Temperatur nicht über 0° steigen soll.

Betriebs-resultate.

VII. Betriebsresultate. Geht man von einem Kammersystem von 974 Kubikmeter Inhalt aus, so hat man bei der täglichen Verbrennung von 0,5 Kilogrm. Schwefel aus 1 Kubikmeter Raum folgende Betriebsergebnisse: Verbraucht werden in je 24 Stunden 487 Kilogr. Schwefel und 40,13 Kilogr. Salpetersäure von 37° B. (entsprechend 8,24 Proc. vom Gewicht des Schwefels) und producirt 2243,37 Kilogrm. Säure von 52° B. = 1555,23 Kilogrm. von 66° B.

Wendet man Natronsalpeter an, so verbraucht man 29,2 Kilogrm. davon (entsprechend 6 Proc. vom Gewicht des Schwefels) und 32,73 Kilogrm. Schwefelsäure von 52° B., wodurch man 26 bis 27 Kilogrm. Sulfat gewinnt. Bei Benutzung der neueren Absorptionsapparate für die nitrösen Gase kommt man mit 20 Kilogrm. Salpetersäure (= 4,12 Proc. vom Schwefelgewicht) oder 14,6 Kilogrm. Perusalpeter (= 3 Proc. vom Schwefelgewicht) aus. Nach den Arbeiten von Hjelt ist der Verbrauch von Salpeter zum Theil abhängig von dem Arsengehalte der Säure, bez. der als Rohstoff verwendeten Pyrite, da beim Durchgange der Arsenigsäure durch den Gay-Lussacthurm diese Säure auf Kosten der salpetrigen Säure zu Arsensäure oxydirt wird: $As_2O_3 + 2N_2O_3 = As_2O_5 + 4NO$. Zur Bildung des Wasserdampfes sind täglich 280 Kilogrm. Steinkohlen erforderlich. Beim Verbrennen von Pyrit ist für die nämliche Menge Schwefel ein 1,314 Mal so grosser Kammerraum nöthig, als bei Anwendung von freiem Schwefel, daher rechnet man bei Pyrit auf je 1 Kubikmeter Kammerraum 0,38 Kilogrm. Schwefel in Form von Pyrit oder 0,714 Kilogrm. Pyrit von der Formel FeS_2.

Andere Methoden der Schwefelsäure-fabrikation.

Von den vielen in neuerer Zeit aufgetauchten Vorschlägen der Darstellung der Schwefelsäure auf anderen als dem gewöhnlichen Wege seien folgende erwähnt.

Hahner oxydirt die Schwefligsäure bei Gegenwart von Wasserdämpfen durch Chlor:

$$SO_2 + 2H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + HCl.$$

Das Chlor wird aus der bei der Sodafabrikation entstehenden Salzsäure (nach Deacon's Process) erzeugt. Soll die Schwefelsäure wieder zur Zersetzung von Kochsalz dienen, so braucht sie begreiflicher Weise nicht von der Salzsäure befreit zu werden.

Dem von Persoz beschriebenen Verfahren der Schwefelsäuredarstellung liegen folgende zwei Reactionen zu Grunde: 1) Oxydation der Schwefligsäure durch Salpetersäure, indem man die Schwefligsäure entweder in bis auf 100° erhitzte Salpetersäure leitet, welche vorher mit dem vier- bis sechsfachen Volumen Wasser verdünnt wurde, oder in eine Mischung von einem salpetersauren Salze mit Salzsäure, wodurch sich nun Chloruntersalpetersäure $N_2Cl_4O_2$ bildet; 2) die Dämpfe der Untersalpetersäure werden wieder mittels des Sauerstoffs der Luft unter Mitwirkung von Wasserdämpfen zu Salpetersäure oxydirt, welche man darauf wieder zur Oxydation von Schwefligsäure verwendet.

Der Gyps, $CaSO_4 . 2H_2O$, ist als Schwefelsäurelieferer wiederholt in Betracht gezogen worden und liegen zahlreiche Vorschläge vor, aus dem Gyps und ähnlichen Sulfaten Schwefelsäure darzustellen, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, nur eines der verschiedenen vorgeschlagenen Verfahren in die Praxis einzuführen. Tilghman bringt Gypsstücke in einem stehenden, inwendig mit Magnesit überzogenen Thoncylinder zur starken Rothglühhitze, leitet durch den Boden und die damit verbundenen glühenden Thonröhren Wasserdämpfe und durch den Deckel die gasförmigen Zersetzungsprodukte — nämlich Sauerstoff, Schwefelsäure und Schwefligsäure — nach den Bleikammern. In der Retorte soll Aetzkalk zurückbleiben; in gleicher Weise wird Bittersalz behandelt. Seckendorff bringt in einen steineren Behälter gepulverten Gyps und Chlorblei und eine grössere Menge bis auf 50 bis 60° erhitztes Wasser. Die Mischung muss tüchtig umgerührt werden. Beide Salze zersetzen sich sehr schnell:

$$CaSO_4 + PbCl_2 = CaCl_2 + PbSO_4.$$

Das Chlorcalcium bleibt aufgelöst, während das schwefelsaure Blei einen Niederschlag bildet, welchen man, nachdem das Chlorcalcium getrennt wurde, mit Salzsäure und zwar, um eine vollständige Zersetzung zu bewirken, mit mehr als zwei Molekülen behandeln muss:

$$PbSO_4 + 2HCl = PbCl_2 + H_2SO_4.$$

Die Mischung wird umgerührt und bis auf etwa 60° erhitzt, wobei Chlorblei sich am Boden ansammelt und die Schwefelsäure in die Lösung übergeht. Die Schwefelsäure wird auf die gewöhnliche Weise concentrirt. Das Chlorblei dient wieder zur Zersetzung von schwefelsaurem Calcium. Leitet man chlorwasserstoffsaures Gas über bis zum Glühen erhitztes Calciumsulfat, so entweicht Schwefelsäure und Chlorcalcium bleibt zurück:

$$CaSO_4 + 2HCl = H_2SO_4 + CaCl_2.$$

Erhitzt man nach Scheurer-Kestner 2 Th. schwefelsaures Calcium mit 1 Th. Eisenoxyd zur hellen Rothglut, so wird sämmtliche Schwefelsäure ausgetrieben, und zwar entweicht anfangs Schwefelsäureanhydrid, dann Schwefligsäure und Sauerstoff. Magnesiumsulfat verhält sich ebenso.

Eigenschaften und Anwendung der Schwefelsäure.

Die höchst concentrirte Schwefelsäure von der Formel H_2SO_4 (welche jedoch nicht durch Concentration der verdünnten Säure, sondern nur durch Auflösen von Schwefeltrioxyd in gewöhnlicher Schwefelsäure oder nach Lunge's Verfahren zu erhalten ist) hat ein spec. Gewicht von 1,857 nach J. Kolb, 1,854 nach Marignac, 1,8384 nach Lunge und Naef und ist eine im reinen Zustande vollkommen farblose Elüssigkeit, welche aber gewöhnlich durch zufällig hineingerathene Staubtheilchen gelblich oder bräunlich gefärbt ist. Sie ist dickflüssig und ölartig, zerstört viele organische Stoffe unter Abscheidung von Kohle, raucht nicht an der Luft und ist in so hohem Grade hygroskopisch, dass sie nach und nach das Fünfzehnfache ihres Volumens Wasser anzuziehen vermag. Mit Wasser gemischt, entbindet sie grosse Mengen von Wärme. Die Schwefelsäure besitzt unter allen flüchtigen Säuren die grösste Verwandtschaft zu den Basen und treibt beim Erhitzen alle übrigen flüchtigen Säuren aus ihren Salzen aus; dagegen wird die Schwefelsäure aus ihren Salzen in der Glühhitze (zum Theil zersetzt in Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser) ausgetrieben durch Kieselsäure, Borsäure und Phosphorsäure. Der Siedepunkt der höchst concentrirten Säure liegt bei 338°.

Specifische Gewichte von Schwefelsäure bei 15° (nach Kolb).

Spec. Gewicht	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gew.-Th. entsprechen Procent		1 Liter enthält Kilogramm bei reiner Säure	
			SO_3	SO_4H_2	SO_3	SO_4H_2
1,000	0	—	0,7	0,9	0,007	0,009
1,014	2	2,8	2,3	2,8	0,023	0,028
1,029	4	5,8	3,9	4,8	0,040	0,049
1,045	6	9,0	5,6	6,8	0,059	0,071
1,060	8	12,0	7,2	8,8	0,076	0,093
1,075	10	15,0	8,8	10,8	0,095	0,116
1,091	12	18,2	10,6	13,0	0,116	0,142
1,108	14	21,6	12,4	15,2	0,137	0,168

Spec. Gewicht	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gew.-Th. entsprechen Procent		1 Liter enthält Kilogramm bei reiner Säure	
			SO_3	SO_4H_2	SO_3	SO_4H_2
1,125	16	25,0	14,1	17,3	0,159	0,195
1,142	18	28,4	16,0	19,6	0,183	0,224
1,162	20	32,4	18,0	22,2	0,209	0,258
1,180	22	36,0	20,0	24,5	0,236	0,289
1,200	24	40,0	22,1	27,1	0,265	0,325
1,220	26	44,0	24,2	29,6	0,295	0,361
1,241	28	48,2	26,3	32,2	0,326	0,400
1,263	30	52,6	28,3	34,7	0,357	0,438
1,285	32	57,0	30,5	37,4	0,392	0,481
1,308	34	61,6	32,8	40,2	0,429	0,526
1,332	36	66,4	35,1	43,0	0,468	0,573
1,357	38	71,4	37,2	45,5	0,505	0,617
1,383	40	76,6	39,5	48,3	0,546	0,668
1,410	42	82,0	41,8	51,2	0,589	0,722
1,438	44	87,6	44,1	54,0	0,634	0,777
1,468	46	93,6	46,4	56,9	0,681	0,835

Kohlrausch hat gezeigt, dass die Schwefelsäure unterhalb ihrer vollständigen Concentration ein Maximum der Dichte besitzt. G. Lunge und P. Naef (J. 1883. 271) geben folgende Tabelle der Volumengewichte der höchst concentrirten Schwefelsäuren für die Temperatur von 15°, reducirt auf Wasser von 4° und luftleeeren Raum[1]).

Procent H_2SO_4	Reine Säure	Handelssäure von Uetikon	
	Spec. Gewicht	Spec. Gewicht	Baumé
90	1,8185	1,8202	65,1°
91	1,8241	1,8254	65,4°
92	1,8294	1,8306	65,6°
93	1,8339	1,8346	65,8°
94	1,8372	1,8374	65,9°
95	1,8390	1,8397	66,0°
96	1,8406	—	—
97	1,8410	—	—
97,75	—	1,8468	66,2°
98	1,8412	—	—
99	1,8403	—	—
100,00	1,8384	—	—

Die Schwefelsäure findet eine ausserordentlich ausgedehnte und mannigfache Anwendung; davon sei angeführt: zur Darstellung vieler Säuren (Salpetersäure, Salzsäure, Schwefligsäure, Kohlensäure, Weinsäure, Citronensäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure, Phosphorsäure), zur Darstellung des sauren Calciumphosphates (oder aufgeschlossenen Knochenmehls als Dünger für Rüben, Gras und Cerealien), zur Bereitung des Chlors, der Stearinkerzen (zum Zersetzen der Kalkseife), des Phosphors (zum Zersetzen der Knochenerde), zur Fabrikation von Glaubersalz behufs der Sodadarstellung und der Fabrikation von Kaliumsulfat (aus dem Chlorkalium des Carnallits), zum Zwecke des Leblanc'schen Verfahrens der Potaschendarstellung, von schwefelsaurem Ammoniak, Alaun und Vitriol (Eisen- und Kupfervitriol), Barytweiss, zuweilen zum Zersetzen des Kryoliths, zur Darstellung von Wasserstoffgas, des Nitrobenzols, des Nitroglycerins, der Schiessbaumwolle, der Pikrinsäure, zur Scheidung des Goldes vom Silber, zur Entsilberung des Kupfersteins und des Schwarzkupfers durch die sogenannte Schwefelsäurelaugerei, zum Raffiniren des Rüböls, Solaröls, Petroleums und Paraffins, zum Verseifen der Fette und Oele, zum Auflösen des Indigs, zur Darstellung des Garancins und anderer Krappräparate

1) J. 1878. 327; 1880. 240; 1882. 261; 1883. 271.

(auch zur Darstellung des künstlichen Alizarins aus dem Anthracen und des Resorcins aus dem Benzol), zur Darstellung der Sulfonsäuren der Theerfarbstoffe, zur Fabrikation des Stärkezuckers, zur Fabrikation des Pergamentpapiers, der Wichse, als desinficirendes Mittel, zum Entwässern der Gebläseluft für Eisenhochöfen, zum Trocknen der Luft für Trockenräume (z. B. für Leim), zum Trocknen des durch den Deaconprocess erhaltenen Chlorgases, zum Beizen des Eisenblechs vor seiner Umwandlung in Weissblech u. s. w.

Schwefelsäureproduktion. Die Grösse der Produktion von Schwefelsäure (von 66° B.) in Europa betrug 1879 nach Schätzungen von R. Wagner und Lamy:

Grossbritannien . . .	600 000 Tonnen
Frankreich	200 000
Deutsches Reich . .	112 000
Belgien	30 000
Oesterreich-Ungarn . .	45 000
Andere Länder . . .	15 000

Die gesammte deutsche Schwefelkiesförderung betrug nach Hasenclever i. J. 1882: 158 409 Tonnen, die Ausfuhr (meist nach Belgien und Holland) 27 517 Tonnen, der deutsche Verbrauch somit 130 892 Tonnen, entsprechend etwa 183 250 Tonnen Schwefelsäure. Der Verbrauch von spanischem Kies[1]) stellt sich auf etwa 55 000 Tonnen mit etwa 165 Proc. Ausbringen. Der Verbrauch an ungarischem Kies mit etwa 155 Proc. Ausbringen beschränkt sich auf einige schlesische Fabriken, mag aber immerhin mit norwegischem Kies zusammen etwa jährlich 9000 Tonnen betragen. Die Erzeugung an Schwefelsäure in Freiberg, Mansfeld und Oker (Harz) beträgt jährlich etwa 40 200 Tonnen; aus Zinkblende wurden im Jahre 1882 etwa 30 000 Tonnen in Rheinland, Westfalen und Oberschlesien dargestellt und nur geringe Mengen aus Schwefel und Laming'scher Masse gewonnen. — Hiernach stellt sich die gesammte deutsche Schwefelsäuregewinnung folgendermaassen zusammen:

Aus deutschem Kies	130 892 Tonnen	zu 140 Proc.	183 249 Tonnen
Aus spanischem Kies . . .	55 000 „	„ 165 „	90 750 „
Aus ungarischem, norwegischem u. a. Kies	9 000 „	„ 155 „	13 950 „
In Oker, Freiberg, Mansfeld			40 200 „
Aus Zinkblende			30 000 „
			358 149 Tonnen Säure

Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff. Der Schwefelkohlenstoff, Kohlensulfid CS_2, im J. 1796 von Lampadius in Freiberg entdeckt, von Clement und Desormes 1802 genauer untersucht, wird gewonnen, indem man dampfförmigen Schwefel mit glühenden Kohlen zusammenbringt, oder gewisse Schwefelmetalle, wie Schwefelkies, Schwefelantimon, Zinkblende u. dgl. mit Kohle destillirt. Die Ausbeute an Schwefelkohlenstoff

1) Die Gesammtproduktion dieser Kiesgruben betrug 1880

Riotinto	mit 1 000 000 Tonnen
Tharsis	480 000
St. Domingo	280 000
Grandola	20 000
Die sonstigen fördernden Minen	220 000
	2 000 000 Tonnen

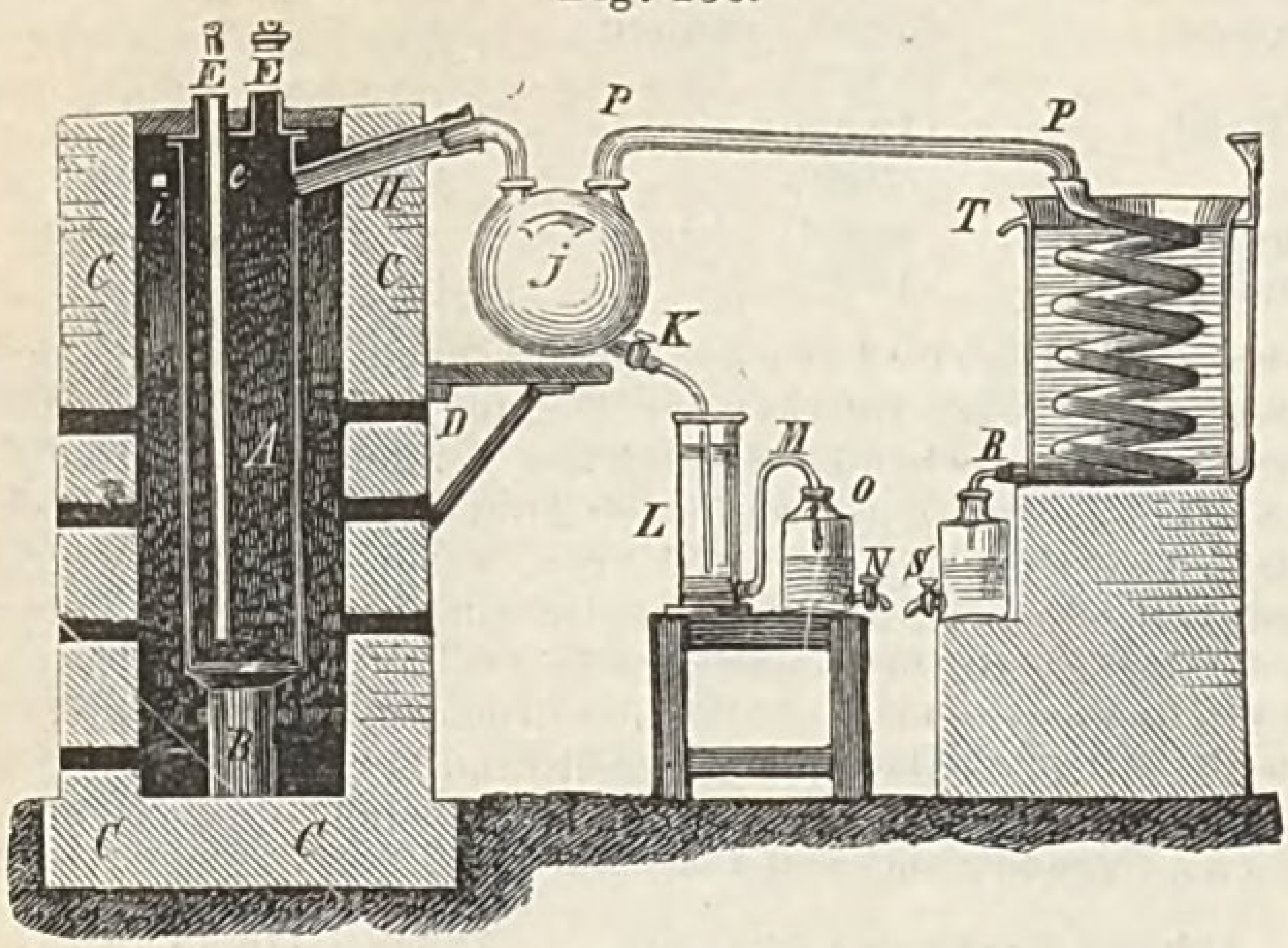
Folgende Analysen zeigen die Zusammensetzung der Kiese:

	Schwefel	Eisen	Kupfer	Blei	Zink	Arsen
Pyrit von Riotinto	48	40	3,42	0,82	Spur	0,21
Durchschnittl. Zusammensetzung des Erzes von Riotinto (Caron)	50,7	41,3	3,5	—	—	—
Desgl. (Revista minera)	49	43,55	3,20	0,93	0,35	0,47
Erz von St. Domingo	49,9	41,41	2,46	0,98	0,44	0,55
Erz von Tharsis	47,50	41,92	4,21	1,52	0,22	0,38

ist nach Sidot und W. Stein am grössten, wenn man den Schwefeldampf bei mittlerer Rothglut auf die Kohle einwirken lässt.

Bei der Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs [1]) wendet man oft den Apparat von Peroncel (Fig. 156) an. Eine thönerne Gasretorte *A* steht auf einer steinernen Unterlage *B* und ist in einen Ofen eingemauert. Auf dem Cylinderdeckel befinden sich zwei Anstösse *E*; in den einen derselben ist ein Porzellanrohr eingekittet, welches fast bis auf den Boden des Cylinders geht: es ruht auf einer Lage von Kohlenstückchen, mit welchen der Boden des Cylinders bedeckt ist. Sonst ist der Cylinder mit Kohlenstückchen angefüllt. Durch die mit dem Porzellanrohr versehene Oeffnung *E* wird der Schwefel nachgeworfen, durch die andere Oeffnung von Zeit zu Zeit die Kohle nachgegeben. Die sich bildenden Dämpfe von Schwefelkohlenstoff entweichen durch das Seitenrohr *H* in die Vorlage *J* aus Steinzeug, in welcher sich ein Theil des Schwefelkohlenstoffs verdichtet und durch *K* in die mit Wasser gefüllte Florentiner Flasche *L* fliesst und von da durch den Schenkel *M* in das Gefäss *O* tritt, aus welchem es mit Hülfe des Hahnes *N* abgelassen werden kann. Die in dem Ballon *J* nicht condensirten Dämpfe gehen durch das Rohr *P* in den Kühlapparat *T*, aus welchem der Schwefelkohlenstoff bei *R* in die bereit gehaltene Vorlage *B* fliesst. Der so erhaltene Schwefelkohlenstoff wird rectificirt. Gloëz empfiehlt, vor der Rectification den Schwefelkohlenstoff 24 Stunden lang mit etwas Quecksilberchlorid zu digeriren.

Fig. 156.



Trotz der sorgfältigsten Kühlung erhält man niemals diejenige Menge Schwefelkohlenstoff, welche man der Rechnung nach aus dem angewandten Gewicht Schwefel erhalten sollte, nicht nur in Folge der unvermeidlichen Verflüchtigung eines Theiles des Schwefelkohlenstoffs während der Darstellung und Rectification, sondern möglicherweise auch in der gleichzeitigen Bildung von Einfach-Schwefelkohlenstoff (CS, dem Kohlenoxyd entsprechend), welcher neben dem gewöhnlichen Zweifach-Schwefelkohlenstoff in grösserer Menge sich bildet. Der so erhaltene Schwefelkohlenstoff enthält 10 bis 12 Proc. Schwefel aufgelöst und ausserdem Schwefelwasserstoff und jedenfalls noch mehrere Verbindungen von Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff, welche ihm einen höchst unangenehmen Geruch ertheilen. Man reinigt ihn durch Rectification, indem man in den Rectificationsapparat Chlorkalklösung bringt, welche den Schwefelwasserstoff zerstört, und die Rectification dann dadurch einleitet, dass man Wasserdampf von 1 Atmosphäre unter die Blase leitet. Nach O. Braun erhält man reinen Schwefelkohlenstoff durch wiederholtes Abdestilliren über reines fettes Oel. Um den Schwefelkohlenstoff in den Condensationsgefässen vor der Verdunstung zu schützen, erhält man ihn unter einer Schicht Wasser von 20 bis 30 Centim. Höhe.

Im reinen Zustande ist der Schwefelkohlenstoff eine wasserhelle, dünnflüssige und leicht bewegliche, das Licht sehr stark zerstreuende und daher lebhafte Farben spielende Flüssigkeit von eigenthümlichem an Chloroform erinnerndem Geruche und aromatischem Geschmacke. Vol.-Gewicht = 1,2684. Der Siedepunkt liegt bei 46,5°; er verflüchtigt sich deshalb schon bei gewöhnlicher Temperatur stark. Seine Entzündungstemperatur liegt (nach O. Braun) bei 170°. Bei —95° wird er unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht fest. Mit Wasser verbindet er sich nicht, dagegen löst er sich darin in der Menge von 1 Proc.; mit Weingeist, Aether und ähnlichen Flüssigkeiten ist er in allen Verhältnissen mischbar. Harze, Fette und ätherische Oele, Kautschuk, Guttapertja, Wachs, Kampher, Schwefel, Phosphor und Jod löst er in grosser Menge (S. 265). Er ist äusserst leicht entzündlich und verbrennt mit fahlblauer Flamme zu Schwefligsäure und Kohlensäure (daher seine Verwendbarkeit zum Löschen von Kaminbränden und überhaupt Bränden in geschlossenen Räumen wie Kellern, Magazinen u. dgl.). Ein Gemenge seines Dampfes mit Sauerstoff oder mit atmosphärischer Luft gibt ein heftig explodirendes Gas. Ein

1) J. 1880. 227 u. 259; 1881. 191; 1882. 274; 1883. 274.

Gemenge von Stickoxyd mit Schwefelkohlendämpfen gibt beim Entzünden ein höchst intensives Licht, das zu photographischen Zwecken angewendet worden ist.

Bis auf die neuere Zeit stand der technischen Anwendung des Schwefelkohlenstoffes der hohe Preis desselben im Wege. Dass er in der Technik wichtige Benutzung finden werde, ist schon von dem Entdecker Lampadius vorhergesehen worden, der ihn unter Anderem zur Bereitung von Firnissen (Bernstein- und Mastixfirniss), von Kitten und zur Bearbeitung von Kautschuk vorschlug.

Bis zum Jahre 1850 war die einzige technische Anwendung des Schwefelkohlenstoffs in grösserem Maassstabe die zum Vulkanisiren und zum Lösen von Kautschuk. In neuerer Zeit hat man versucht 1) denselben zum Ausziehen des Fettes aus den Knochen, die zur Darstellung der Knochenkohle bestimmt sind, zu benutzen. 2) Zum Ausziehen der Oele aus den ölhaltigen Samen (Palmkernen, Oliven, Raps, Rübsen, Leinsamen, Mohnsamen), zum Ausziehen von Schwefel aus schwefelhaltiger Erde (S. 260), zum Extrahiren des Asphalts aus bituminösen Gesteinen und zur Gewinnung von Oel und Fett aus Substanzen, in denen er früher verloren war (so z. B. aus dem sogenannten Glycerintheer *(glycérine goudronneuse)* der Pariser Stearinfabriken, wo er als Nebenprodukt der Schwefelsäureverseifung in namhafter Menge auftritt; aus den braunen Rückständen der Wagenschmiere (der sogenannten *cambouis*); aus dem Sägemehl, welches zum Filtriren der mit Schwefelsäure raffinirten Oele gedient hat; aus den Rückständen vom Ausschmelzen des Unschlitts, den sogenannten Griefen u. dgl.). 3) Zum Entfetten der Wolle und der Putzlappen; das aus der Wolle und den Putzlappen ausgezogene Fett lässt sich zur Seifenbereitung benutzen. 4) Zum Ausziehen der Gewürze (Pfeffer, Nelken, Knoblauch, Zwiebeln) behufs der Darstellung löslicher Gewürze. 5) Zur Fabrikation von Blutlaugensalz nach dem Verfahren von Tcherniak und Güntzburg (s. Seite 128) und von Schwefelcyanammon behufs der Darstellung der Pharaoschlangen. 6) Zur Reinigung des rohen Paraffins (nach Alcan's Methode). 7) Zur Bereitung des phönicischen Feuers *(Fenian Fire, Liquid Fire)*, einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, womit Brandgeschosse für gezogene Geschütze gefüllt werden. 8) Bei der galvanischen Versilberung setzt man dem Silberbade eine geringe Menge Schwefelkohlenstoff zu, um sofort einen glänzenden Ueberzug zu erhalten. 9) Zum Tödten der Ratten, des Kornwurmes, der Motten wird der Schwefelkohlenstoff mit grossem Erfolg angewendet. 10) Versuchsweise zum Betriebe von Dampfmaschinen, da der Schwefelkohlenstoff anstatt 100° wie das Wasser nicht ganz 47° zur Erzeugung einer Spannung von einer Atmosphäre braucht. 11) Eine Lösung von Wachs in Schwefelkohlenstoff (Wachsfirniss) ist zur Bereitung von Wachspapier, so wie zum Ueberziehen von Gypsfiguren in Vorschlag gebracht worden. 12) Der Schwefelkohlenstoff wird in der von E. Sell construirten Lampe zur Erzeugung des photographischen Zwecken dienenden Stickoxyd-Schwefelkohlenstofflichtes verwendet. König verbrennt den Schwefelkohlenstoff in einer besonderen Lampe zu Desinfektionszwecken, Dahlen zum Einschwefeln der Fässer. 13) In jüngster Zeit hat man die Alkalisulfocarbonate (Verbindungen der Alkalimetalle mit Schwefelkohlenstoffsäure $CH_2S_3 = CS(SH)_2$) in wässriger Lösung mit Erfolg gegen die Reblaus (Phylloxera) angewendet. 14) Die Salze der mittels Schwefelkohlenstoff hergestellten Xanthogensäure (Aethyldisulfocarbonsäure) wurden von Zöller zum Präserviren von Nahrungsmitteln, ferner von H. Schwarz zur Herstellung von explosiven Mischungen in Vorschlag gebracht. 15) Der Schwefelkohlendampf hat sich als vortreffliches Mittel gegen die Traubenkrankheit bewährt.

Das Schwefelchlorür. Anhangsweise sei hier das Schwefelchlorür (Cl_2S_2) erwähnt, eine Verbindung, welche man in neuerer Zeit zum Vulkanisiren des Kautschuks angewendet hat. Es bildet eine ölartige Flüssigkeit von 1,60 specifischem Gewichte, bräunlicher Farbe, erstickendem Geruche, raucht an der Luft und siedet bei 144°. Es ist schwerer als Wasser und zersetzt sich, damit zusammengebracht, sehr bald in Schwefligsäure, Salzsäure, etwas Schwefelsäure und Schwefel. Das Schwefelchlorür ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel; Rapsöl wird durch Schwefelchlorür in eine kautschukähnliche Masse übergeführt, Leinöl in Firniss verwandelt. Man erhält das Schwefelchlorür, indem man gewaschenes und getrocknetes Chlorgas durch geschmolzenen und auf 125 bis 130° erhitzten Schwefel leitet. Es entsteht sofort Schwefelchlorür, welches mit fortgerissenen Schwefeldämpfen in eine abgekühlte Vorlage destillirt. Um das so erhaltene Schwefelchlorür von dem mechanisch beigemengten Schwefel zu befreien, wird es destillirt, wobei Schwefel zurückbleibt.

Salzsäure und Natriumsulfat.

Salzsäure. Wie schon oben bei der Beschreibung der Fabrikation der Mineralpotasche (Seite 158) und der Soda nach dem Leblanc-Processe angegeben worden

ist, wird das aus den Natrium- und Kaliumsulfatöfen entweichende chlorwasserstoffsaure Gas in Wasser aufgefangen und als Salzsäure in den Handel gebracht [1]).

Solvay bemüht sich seit Jahren Salzsäure aus Chlorcalcium durch Glühen mit Kieselsäure u. dgl. herzustellen.

Technische Salzsäure kann oft zu bestimmten Zwecken nicht gebraucht werden, z. B. in Oelraffinerien, Drahtwerken, Bleichereien u. dgl., vermeintlich wegen zu grossem Gehalte an Eisen oder Arsen. G. E. Davis berichtet, dass die Salzsäure oft mit ziemlichen Mengen Selen verunreinigt und dass deren Unbrauchbarkeit für bestimmte Zwecke hauptsächlich dieser Beimengung zuzuschreiben ist.

Die Herstellung arsenfreier Salzsäure ist nach H. Beckurts leicht durch Destillation mit Eisenchlorür zu erzielen, wobei das Arsen, und zwar um so leichter, je concentrirter die Säure ist, in die ersten Antheile des Destillates übergeht. Man versetzt eine 30- bis 40procentige Säure mit etwas Eisenchlorür, entfernt die bei der Destillation zuerst übergehenden 30 Proc. als arsenhaltig und fängt die dann übergehenden 60 Proc., welche rein sind, gesondert auf. Auf diese Weise erhält man eine 20- bis 30procentige Säure. Die Methode eignet sich auch zur fabrikmässigen Darstellung arsenfreier Salzsäure, insofern die rohe meist Ferrichlorid enthaltende Säure nur mit einigen Eisenschnitzeln versetzt der fractionirten Destillation unterworfen zu werden braucht.

Eigenschaften der Salzsäure. Die Salzsäure bildet eine farblose, häufig durch Eisenchlorid gelblich gefärbte Flüssigkeit von stechendem Geruche. Bei 20° kann das Wasser das 475fache seines Volumens an Chlorwasserstoff absorbiren; die alsdann gesättigte Flüssigkeit enthält 42,85 Proc. Chlorwasserstoff, ihr Vol.-Gewicht = 1,21. Nach J. Thomsen (1874) enthält die Salzsäure sehr wahrscheinlich ein Hydrat von der Zusammensetzung H_2O, ClH, dieses Hydrat sei als das eigentliche Säuremolekül zu betrachten. Folgende Tabelle zeigt das Vol.-Gewicht der Salzsäure von verschiedener Concentration und den Gehalt derselben an reinem salzsauren Gase (bei 7°).

Vol.-Gewicht	Grade nach Baumé	Grade nach Twaddle [2])	Säure-procente	Vol.-Gewicht	Grade nach Baumé	Grade nach Twaddle	Säure-procente
1,21	26	42	42,85	1,10	14,5	20	20,20
1,20	25	40	40,80	1,09	12	18	18,18
1,19	24	38	38,88	1,08	11	16	16,16
1,18	23	36	36,36	1,07	10	14	14,14
1,17	22	34	34,34	1,06	9	12	12,12
1,16	21	32	32,32	1,05	8	10	10,10
1,15	20	30	30,30	1,04	6	8	8,08
1,14	19	28	28,28	1,03	5	6	6,06
1,13	18	26	26,26	1,02	3	4	4,04
1,12	17	24	24,24	1,01	2	2	2,02
1,11	15,5	22	22,22				

Die deutsche Salzsäure-Erzeugung beläuft sich jährlich annähernd auf 126450 Tonnen (von 18 Sodafabriken), dazu kommen aus den bestehenden 8 Potaschefabriken noch etwa 22000 Tonnen, zusammen also 148450 Tonnen Salzsäure von 20° B.

Anwendung der Salzsäure. Die Salzsäure wird in der grössten Masse zur Darstellung des Chlorkalkes, Kaliumchlorates und anderer Chlorpräparate (z. B. Chloralhydrat, Chloroform, Chlorbenzyl, Benzotrichlorid, Chlormethyl) angewendet, sie dient ferner zur Fabrikation des Salmiaks, des Chlorantimons, des Leims und des Phosphors, zur Darstellung der Kohlensäure bei der Mineralwasserfabrikation, zur Fabrikation von künstlichem Alizarin, von Resorcin und von Salicylsäure, zur Herstellung von Natriumbicarbonat; zum Reinigen der Thierkohle in den Rübenzuckerfabriken, in der Bleicherei als Ersatz für die Schwefelsäure, zur Ueberführung der Saccharose in gährungsfähigen invertirten Zucker bei der Verarbeitung der Rübenmelasse auf Spiritus und zur Herstellung von Ammoniak und Chlormethyl, aus der Melassenschlempe,

1) J. 1879. 360; 1880. 327.

2) Die Grade der in England üblichen Twaddle'schen Aräometerskala bieten bei der Salzsäure den beachtenswerthen Umstand dar, dass die Grade nach Twaddle ziemlich genau mit den Säureprocenten zusammenfallen.

zur hydrometallurgischen Kupfer-, Nickel-, Kadmium-, Zink- und Wismuthgewinnung, zum Auflösen verschiedener Metalle (Zinn) entweder für sich, oder mit Salpetersäure gemischt, als Königswasser; ferner zum Reinigen von eisenhaltigem Sand in der Glasfabrikation, zur Herstellung von feuerfestem Thon, zum Carbonisiren (Entkletten) der Wolle. Eine wichtige Anwendung der Salzsäure findet endlich in der Baumwollindustrie statt, nämlich zur Zersetzung der Kalkseife, die sich beim Beuchen der mit Fett imprägnirten Baumwollgewebe mit Kalk bildet. Seit einer Reihe von Jahren werden grosse Mengen von Salzsäure zur Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen verbraucht. Früher versendete man die Salzsäure in Glasballons oder Steinzeugkruken, die oft mehr Werth hatten, als die Säure selbst; zuweilen benutzt man zur Versendung Fässer, die inwendig mit einer 1 Centim. dicken Schicht von Guttapertja überzogen sind.

Natriumsulfat. Das Natriumsulfat, Glaubersalz, oder schlechtweg Sulfat genannt, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, wird, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, zum grössten Theile als Zwischenprodukt der Sodafabrikation nach Leblanc's Verfahren durch Zersetzen des Kochsalzes mit Schwefelsäure dargestellt. Ausserdem findet es sich in der Natur in den Mineralien Thenardit, Na_2SO_4, Brogniartin oder Glauberit, $Na_2SO_4 . CaSO_4$ und Astrakanit, $Na_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$, in vielen Mineralwässern, wie in dem Carlsbader und Püllnaer Wasser, in dem Meerwasser und in den meisten Salzsoolen.

Ausser durch Zersetzen des Kochsalzes mit Schwefelsäure oder (nach Hargreaves und Robinson's Verfahren) Schwefligsäure und Luft, oder durch Zersetzen von Natriumsalpeter behufs der Darstellung von Salpetersäure, kann man das Sulfat auch indirekt darstellen, d. h. ohne Schwefelsäure. Die wichtigsten der in dieser Beziehung in Vorschlag gebrachten Methoden sind folgende: 1) Verfahren von Balard und Merle, nach welchem durch doppelte Zersetzung aus Kochsalz und Bittersalz (oder Kieserit nach Grüneberg, unter dem Einflusse niederer Temperatur) Glaubersalz und Chlormagnesium erzeugt wird (S. 201); 2) Verfahren von Longmaid, wobei Schwefelkies oder kiesige Kupfererze mit Kochsalz geröstet werden, indem man durch gebrannten Kalk oder durch Schwefelsäure getrocknete Luft zuführt. Es entwickelt sich hierbei Chlorgas. Das Röstgut wird ausgelaugt und dadurch Sulfatlösung erhalten, der Rückstand aber auf Kupfer verarbeitet; 3) Verfahren von de Luna und Clemm: Bittersalz oder Kieserit mit Kochsalz geglüht, geben unter Entwickelung von Salzsäure ein Gemenge von Sulfat und Magnesia; 4) beim Zugutemachen der Abfälle, die sich bei der Aufbereitung des Braunkohlen- und Torftheeres auf Paraffin und Leuchtöl ergeben, erhält man Sulfat. Ebenso tritt auch in der Ultramarinfabrikation Natriumsulfat als Nebenprodukt in ziemlicher Menge auf. Man unterscheidet im Handel von dem krystallisirten Sulfate drei Sorten, nämlich

1) Krystallisirt und raffinirt, gewöhnliche Form;
2) Krystallisirt und raffinirt in Bittersalzform;
3) Krystallisirt und raffinirt in Sodaform.

Das in grossen Krystallen gewonnene Salz (Sodaform) dient vielfach als Verfälschungsmittel der Soda. Das Sulfat, so wie es in den Sodafabriken als Zwischenprodukt (salt-cake) auftritt, enthält durchschnittlich 93 bis 97 Proc. Natriumsulfat und 2 bis 3 Proc. Chlornatrium (vergl. S. 213).

Anwendung. Das Sulfat dient in grösster Menge zur Fabrikation der Leblanc-Soda, des Ultramarins und des Glases; im letzteren Falle kommt nur das Natron desselben in Betracht; man schmilzt dasselbe mit Kohle und Kieselerde (Quarz) zusammen, durch die Einwirkung der Kohle wird (nach der gewöhnlichen Annahme) die Schwefelsäure des Sulfates zu Schwefligsäure ($Na_2SO_4 + C = CO + Na_2SO_3$) reducirt, diese durch die Kieselsäure ausgetrieben und es bleibt Natriumsilicat zurück. Behufs der Anwendung in der Glasfabrikation wird das Sulfat vorher vom Eisen gereinigt, indem man das Eisenoxyd nach dem Lösen des Salzes mit Kalk fällt, die klare Lösung wieder abdampft und das Produkt trocknet. Auf gleiche Weise kann man aus Sulfat durch Zusammenschmelzen desselben mit Sand und Kohle Wasserglas darstellen, auch nach ähnlichem Princip aus Sulfat durch Thonerde oder durch Bauxit Natrium-Aluminat erhalten. Nicht unbedeutende Mengen von Sulfat finden ferner beim Ausbringen des Antimons aus den (kiesigen) Antimonerzen (z. B. zu Bouc und Septèmes bei Marseille) Verwendung. Neuerdings wendet man das Sulfat mit vielem Vortheile in der Färberei, namentlich in der Wollfärberei als Hülfsmaterial an.

Zweifach-schwefelsaures Natrium. Zweifach-schwefelsaures Natrium oder Natriumbisulfat, $NaHSO_4$, welches man in grossen durchsichtigen Krystallen erhält, wenn man 1 Molekül schwefelsaures Natrium und 1 Molekül Schwefelsäure zusammen in

Wasser löst und die Lösung in der Wärme verdampfen lässt, wird in neuerer Zeit mit chlormagnesiumhaltigem Abraumsalz gemischt zur Entzinkung des Bleies (nach der Entsilberung desselben durch Zink), angewendet. Als Nebenprodukt erhält man das Natriumbisulfat bei der Bereitung der Salpetersäure aus Natriumsalpeter und Schwefelsäure und früher auch beim Verarbeiten des Kryoliths mittels Schwefelsäure.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt geht das Natriumbisulfat zuerst unter Abgabe von Wasser in pyroschwefelsaures Natrium $Na_2S_2O_7$, welches sich bei ungefähr 600° in Schwefeltrioxyd und neutrales Sulfat spaltet ($Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$). Nach den Vorschlägen von Wolters verwendet man das Natriumbisulfat zur Darstellung von Anhydrid.

Chlorkalk und Chloralkalien.

Chlorkalk und Chloralkalien. Chlor im Allgemeinen.

Bei weitem der grösste Theil der im Leblanc'schen Soda- und Potaschenprocess auftretenden Salzsäure wird zur Darstellung von Chlor als Durchgangsstufe für die Fabrikation des Chlorkalkes und Kaliumchlorates benutzt.

Es ist bekanntlich eine der wichtigsten Eigenschaften des gasförmigen Chlors, bei Gegenwart von Wasser organische Farbstoffe, Miasmen und Contagien zu zerstören und daher seine Verwendung als Bleichmittel, Antisepticum und Anticontagium (Desinfectionsmittel), ausserdem findet das Chlor aber auch noch als Oxydationsmittel und als Lösungsmittel, so z. B. bei der Extraction von Gold aus kiesigen Erzen u. dgl., bei der Scheidung des Goldes vom Silber, bei der Entzinnung der Weissblechabfälle, endlich auch bei der fabrikmässigen Darstellung verschiedener Präparate wie des Kaliumpermanganates, des Ferricyankaliums, des Chloralhydrates, des Chloroforms u. dgl. vielfache Anwendung.

Das Chlorgas ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck ein grünlichgelbes Gas von 2,45 Vol.-Gewicht, von erstickendem Geruch, welches vom Wasser in grosser Menge absorbirt wird (2,5 Vol. Gas von 1 Vol. Wasser) und dann das Chlorwasser bildet. Die bleichende Eigenschaft des gasförmigen, so wie des in Wasser gelösten Chlorgases beruht auf seiner grossen Verwandtschaft zum Wasserstoff, nach welcher es den organischen Stoffen Wasserstoff entzieht und dieselben auf diese Weise zerlegt, oder eine Wasserzersetzung bewirkt, in deren Folge die färbenden Substanzen durch den ausgeschiedenen Sauerstoff des Wassers oxydirt und in Kohlensäure und Wasser übergeführt werden. In beiden Fällen bildet sich Salzsäure, was bei der Anwendung des Chlors zum Bleichen wol zu berücksichtigen ist. Indem Chlor mit organischen Stoffen zusammenkommt, entzieht das Chlor einen Theil des Wasserstoffs der organischen Verbindung und bildet Salzsäure, während häufig der ausgetretene Wasserstoff in den organischen Stoffen durch Chlor vertreten wird. Bei der Bleiche von leinenen oder baumwollenen Stoffen, von Papierzeug durch Chlor wird nicht die Faser angegriffen, sondern nur der die Faser färbende kohlenstoffreiche Körper durch das bei der Wasserzersetzung freiwerdende Ozon zu farblosen Stoffen oxydirt. Durch Chlor können nur stickstofffreie organische Körper gebleicht werden, stickstoffhaltige nehmen eine gelbe Farbe an. Das Chlor ist weder als Gas, noch in seiner wässerigen Lösung transportabel; man benutzt deshalb zum Bleichen nicht das Chlor in Substanz, sondern meist eine Verbindung des Chlors mit Calciumhydrat, den Chlorkalk (Bleichkalk). Der Chlorkalk wurde im J. 1799 von Ch. Tennant in Glasgow zum ersten Male fabrikmässig dargestellt. Fast durchweg bildet seine Fabrikation einen Nebenzweig der Fabrikation von Schwefelsäure, Sulfat und Leblanc-Soda in den Alkaliwerken.

Darstellung des Chlorkalkes.

Man stellte den Chlorkalk im Grossen (bis zum Auftauchen des Deacon'schen Verfahrens) fast allgemein auf folgende Weise dar: In Fabriken, in welchen Soda und Chlorkalk gemeinschaftlich fabricirt werden, erhält man das Chlor, indem man Kochsalz mit Braunstein (oder regenerirtem Mangansuperoxyd) mengt und erhitzt: $2NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + MnSO_4 + Cl_2 + 3H_2O$.

In den meisten Fabriken wendet man zur Chlordarstellung Braunstein und Salzsäure an: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl$.

Zur Verwerthung der Chlorcalciumrückstände der Ammoniaksodafabrikation für die Erzeugung von Chlor werden dieselben nach Ch. Taquet in Chauny, mit reiner Kieselerde und Mangansuperoxyd erhitzt; die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $CaCl_2 + MnO_2 + 2SiO_2 = 2Cl + CaSiO_3 + MnSiO_3$.

Wie Clemm gezeigt hat, kann man das Chlormagnesium, welches bei der Verarbeitung der Carnallite und Kainite so massenhaft auftritt, zur Chlordarstellung verwenden, indem man die Chlormagnesiumlösung bis auf 44° B. (= 1,435 spec. Gew.) eindickt und mit so viel Braunsteinpulver mischt, dass auf 1 Mol. MnO_2 2 Mol. $MgCl_2$ kommen. Die erkaltete Masse wird in kleinen Stückchen der Einwirkung von Wasserdämpfen von 200 bis 300° ausgesetzt, wobei sich Chlorgas entwickelt. Eine industrielle Bedeutung hat jedoch dieses Verfahren, so viel bekannt, nicht erlangt.

Nach W. Weldon wird Chlormagnesium durch Mischen mit Magnesia in Oxychlorid umgewandelt und aus letzterem durch Behandeln mit Luft bei bestimmter Temperatur das Chlor ausgetrieben. Um die Temperatur unverändert halten zu können, wird ein nach dem Principe des Backofens gebauter Zersetzungsapparat verwendet. Derselbe besteht aus mehreren senkrechten Kammern mit sehr dicken Scheidewänden; letztere werden beim Durchleiten von Feuerungsgasen auf die nöthige Temperatur gebracht; dann wird das Oxychlorid in die Kammern eingefüllt und an Stelle der Verbrennungsgase Luft durch dieselben geleitet, wobei eine Mischung von Chlor, Salzsäure, Stickstoff und überschüssiger Luft entweicht. Es ist möglich, allen Sauerstoff der Luft durch Chlor zu ersetzen. Nach Weldon's Ansicht soll es aber vortheilhafter sein, nur etwa die Hälfte in Chlor umzuwandeln. Es hat sich ferner gezeigt, dass man zur Herstellung von Chlor aus Magnesiumoxychlorid, welches sechs oder mehr Moleküle Wasser enthält, zuerst bei niederer Temperatur erhitzen muss, um einen Theil des Wassers zu verflüchtigen, und erst dann bei Zutritt von Luft oder Sauerstoff auf hinreichend hohe Temperatur. Auf diese Weise sollen beinahe 60 Procent des gesammten Chlores in freiem Zustande, der Rest als Salzsäure entwickelt werden. Wenn man letztere mit Magnesia neutralisirt, das entstehende Chlormagnesium durch Zusatz von Magnesia in Oxychlorid verwandelt und wie oben behandelt, so könnte schliesslich fast alles Chlor im freien Zustande erhalten werden.

Schlösing's Methode bezweckt, alles in der Salzsäure enthaltene Chlor zur Ausnutzung zu bringen. Lässt man auf Mangansuperoxyd ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure einwirken, so beobachtet man, dass über einen gewissen Grad der Concentration beim Erwärmen eine Mischung von Chlor mit den röthlichen Produkten des Königswassers entweicht, dass man aber bei geringerem Concentrationsgrade bis zum Sieden erhitzen kann, ohne ein anderes Gas als Chlor zu erhalten, indem die Salpetersäure sich vollständig mit dem entstandenen Manganoxydul zu Nitrat verbindet, während aus der Salzsäure Chlor und Wasser entsteht. Andererseits bleibt beim Rösten des erhaltenen Nitrates Mangansuperoxyd zurück, während die entweichenden rothen Dämpfe bei Gegenwart von Luft und Wasser wieder Salpetersäure bilden. Das Manganoxyd und die Salpetersäure können demnach, abgesehen von den unvermeidlichen Verlusten, immer wieder zur Darstellung von Chlor dienen; die Salpetersäure spielt hier, indem sie den Sauerstoff zur Zersetzung der Salzsäure aus der Luft herbeiführt, eine ähnliche Rolle wie bei der Schwefelsäurebereitung. Die Zersetzung des Nitrates beginnt bei 150° und verläuft bei 175 bis 180° regelmässig bis zu Ende; das rückständige Oxyd ist ziemlich dicht und sehr reich an Superoxyd (in einem Fall 93,3 Proc. reines Superoxyd neben etwas Kalk und Eisen).

Chlordarstellung ohne Braunstein. Von den hier in Betracht kommenden Methoden sind folgende die wichtigeren:

1) Das auf Vorschlägen von A. Mac-Dougal und H. Rawson (1849) beruhende Verfahren von J. Shanks, welches in der grossen chemischen Fabrik von St. Helens in Lancashire eingeführt ist. Nach demselben wird Calciumchromat durch Salzsäure zerlegt, wobei sich Chromchlorid und Chlorcalcium bilden und ein Theil des Chlors frei wird ($2CaCrO_4 + 16HCl = Cr_2Cl_6 + 2CaCl_2 + 3H_2O + 3Cl_2$). Aus 158 Th. Chromsäure kann man somit 106 Th. Chlor erhalten. Das hierbei erhaltene Chromchlorid wird mit Calciumcarbonat gefällt, abermals durch Glühen mit Kalk in Chromat umgewandelt u. s. f. Obwol dieses Verfahren nur unter ganz besonderen Umständen Anwendung finden dürfte, so verdient es doch jedenfalls

Beachtung. Eine Schattenseite desselben ist, dass nur $^{3}/_{8}$ des Chlors der Salzsäure frei werden, während mit Braunstein $^{1}/_{2}$ frei wird.

2) Nach A. Vogel's Methode zersetzt man Kupferchlorid in der Wärme, wobei 3 Mol. Kupferchlorid 1 Mol. Chlor abgeben (nach Laurens wäre der Vorgang: $2CuCl_2 = Cl_2 + Cu_2Cl_2$). Das krystallisirte Kupferchlorid wird mit dem halben Gewicht Sand vermischt, vollständig entwässert und das trockene Gemenge in Thonretorten auf 250 bis 300° erhitzt, wobei das Chlorgas sich entwickelt. Den Rückstand in den Retorten, aus Kupferchlorür-Chlorid bestehend, verwandelt man wieder in Chlorid, indem man ihn in Salzsäure gemischt 12 Stunden lang der Luft aussetzt. Mit dem so regenerirten Chlorid stellt man von Neuem Chlorgas dar. A. Mallet hat dieses Verfahren durch Construktion eines rotirenden Apparates, der zu gleicher Zeit auch zur technischen Sauerstoffdarstellung benutzt werden kann, in die Praxis einzuführen gesucht. 100 Kilogr. Kupferchlorid geben 6 bis 7 Kubikmeter Chlor. Da man, nach Mallet's Angaben, binnen 24 Stunden mindestens 4 bis 5 Operationen auszuführen vermag, so würde man mit 100 Kilogrm. Rohmaterial innerhalb dieser Zeit 200 bis 300 Kilogrm. Chlorkalk darstellen können. Obgleich Mallet's Verfahren in die Praxis keinen Eingang gefunden, so ist doch die demselben zu Grunde liegende Reaction bei dem Deacon'schen Chlorprocess verwendet worden.

3) Wenn man nach Péligot 3 Th. Kaliumdichromat mit 4 Th. concentrirter Salzsäure und etwas Wasser so gelinde erwärmt, dass keine Chlorentwickelung stattfindet, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit Krystalle von zweifach-chromsaurem Chlorkalium KCl, CrO_3. Diese Krystalle geben beim Erhitzen bis auf 100° ihr Chlor fast vollständig ab. Der Rückstand kann durch Auflösen in Salzsäure wieder in das ursprüngliche Salz verwandelt werden.

4) Nach Dunlop's Patent vom Jahre 1853 stellte man in der Fabrik von Tennant in Glasgow das zur Chlorkalkbereitung erforderliche Chlor dar, indem man Schwefelsäure auf ein Gemisch von 3 Mol. Kochsalz und 1 Mol. Natriumsalpeter einwirken lässt, wobei Chlorgas und Untersalpetersäure (wohl auch Nitrosychlorid NOCl?) sich entwickeln. Die Untersalpetersäure lässt man aus dem Gemenge durch concentrirte Schwefelsäure absorbiren, welche als nitrirte Schwefelsäure (Nitrose) zur Schwefelsäurefabrikation dient. Es bleibt Glaubersalz (oder vielmehr, da man aus praktischen Gründen 6 Mol. Schwefelsäure verwendet, Natriumbisulfat) zurück.

5) Bei der chlorirenden Röstung der Schwefelmetalle entwickelt sich Chlor. Longmaid hat nun 1850 ein Verfahren der Darstellung von Glaubersalz aus Kochsalz und Schwefelkies, unter gleichzeitiger Entwickelung von Chlor, angegeben, welches seitdem eine gewisse Berühmtheit erlangt und zahlreiche Nachahmer gefunden hat. Auf das nämliche Princip läuft ein von einem belgischen Chemiker beschriebenes Chlordarstellungsverfahren hinaus: Man stellt zunächst schwefelsaures Eisenoxyd durch direkte Verbindung von Eisenoxyd mit Schwefelsäure dar, mischt dann dieses Sulfat mit Kochsalz und erhitzt das Gemenge in einem Strome trockener Luft, wobei das Kochsalz alles Chlor abgibt.

6) Nach den Vorschlägen von Oxland erhält man aus trockenem Chlorwasserstoff Chlor, indem man 1 Vol. des trockenen Gases mit 2 Vol. Luft gemischt durch ein glühendes Rohr streichen lässt, wo sich Chlor und Wasser bilden. Deacon hat seit 1867 dieses Verfahren abgeändert und dadurch (im Vereine mit Hurter) eine Methode der Chlordarstellung geschaffen, die ihrer grossen Bedeutung halber weiter unten ausführlich beschrieben werden wird.

7) Nach Maumené endlich erhält man Chlorgas (gemengt mit Stickstoffgas), wenn man ein Gemisch von 1 Th. Salmiak, 3 Th. salpetersaurem Ammoniak und 16 Th. Quarzsand erhitzt: $2NH_4Cl + 4NH_4NO_3 = Cl_2 + 10N + 12H_2O$. Der Zusatz von Sand ist nöthig, um einer Explosion vorzubeugen. —

Chlorentwickelungsapparate.

Zur Entwickelung des Chlorgases dienen folgende Apparate. Wendet man zur Chlorentwickelung Salzsäure und Braunstein (oder regenerirtes Mangansuperoxyd) an, so benutzt man grosse Steinzeuggefässe, welche mit einer weiten Oeffnung zum Einfüllen und zum Ausleeren bestimmt und mit engeren Röhrenabsätzen versehen sind, in welche die Ableitungsröhren zu sitzen kommen. Die Erhitzung wird bewerkstelligt durch Wasserdampf. Zu dem Ende setzt man mehrere solche Gefässe in einen Kasten von Holz oder Mauerwerk mit hölzernem Deckel so ein, dass nur die Hälse und aus den Seitenwänden die Ablassröhren hervorragen, wobei die Fugen durch Filz sorgfältig verschlossen sind, um das Entweichen des Wasserdampfes zu hindern, der aus einem Dampfkessel in die Kästen geleitet wird. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis die kleineren Leitungsröhren da heiss zu werden anfangen, wo das Gas in sie eintritt. Fig. 157 zeigt einen solchen

Apparat im Durchschnitte. *A* das Chlorentwickelungsgefäss, *a* Oeffnung zum Einfüllen, *b* zur Ableitung des Gases, *c* Ablassrohr, *B* Kasten, worin das Entwickelungsgefäss sitzt und in welchen Wasserdampf geleitet werden kann. Die Hälse *a* und *b* ragen aus dem Deckel hervor; sie sind mit einem Rande *r* rund herum umgeben, in welchen Thonkitt eingedrückt werden kann, der dann, mit weichem Leder noch überbunden, eine dichte Verschliessung hervorbringt.

Benutzt man dagegen zur Chlorentwickelung Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein, so muss der Apparat eine stärkere Erhitzung gestatten. Fig. 158 zeigt einen hierzu tauglichen Apparat im Durchschnitte. Er besteht theils aus Eisen, theils aus Blei. Der eiserne Theil ist eine flache, kesselförmige Schale mit vorstehendem Rande *a*, der mit Löchern durchbohrt ist, um eiserne Schrauben durchstecken zu können. Sie besitzt ein Ausflussrohr *b*, ihre Eisenstärke kann

Fig. 157.

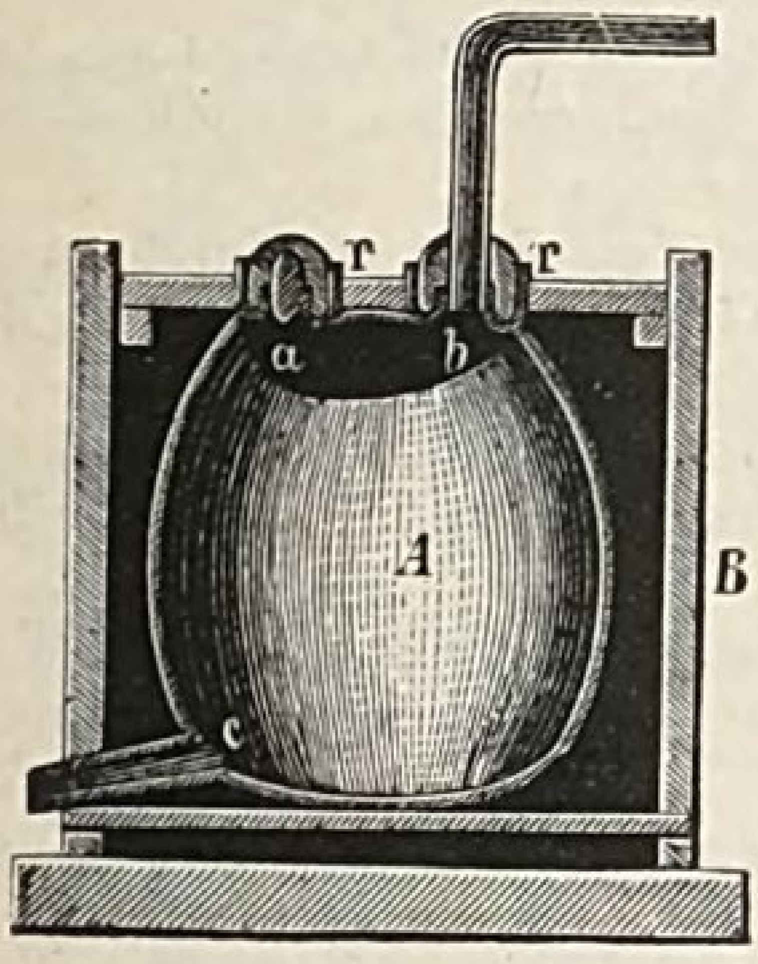
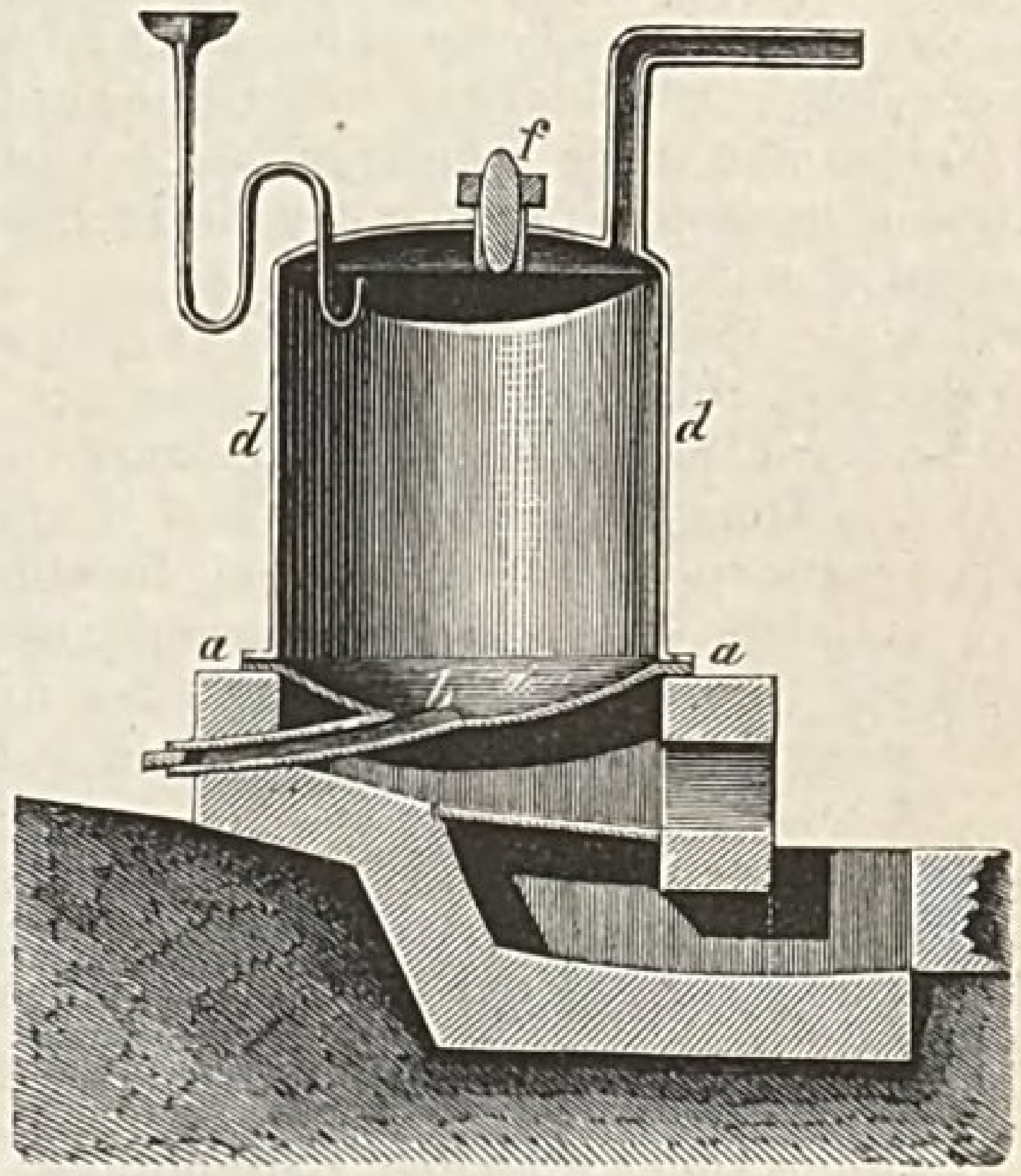


Fig. 158.



3 bis 5 Centim. betragen, wogegen der vorstehende Rand bei 2 bis 3 Centim. Dicke hinreichend stark genug ist; dieser eiserne Theil ist es, durch welchen die Erwärmung ohne Gefahr geschehen kann; derselbe ist mit gewöhnlicher Kesseleinmauerung versehen. Der bleierne Theil vergrössert das Gefäss und enthält die Füll- und Ableitungsvorrichtungen. Es ist ein Cylinder *d* aus 1 bis 1,5 Centim. dicken Bleiplatten gefertigt ohne Löthung und bloss durch Einschmelzung von Blei zusammengefügt. Der untere Theil ist offen und hat eine der eisernen Schale genau entsprechende Flantsche, in welche entsprechende Löcher gebohrt werden. Ein eiserner Ring, zur Verstärkung auf die Flantsche gelegt, erlaubt es durch hindurchgesteckte Schrauben, den Blei- und Kesselrand oder eben die Flantschen so fest zusammenzuschrauben, dass das Gefäss an der Fuge für Flüssigkeiten dicht ist. Der obere Theil des Cylinders bildet ein Gewölbe, in welchem sich ein Bleitrichter mit einer innen und aussen gebogenen Röhre, ferner ein Ableitungsrohr für das Chlor, endlich eine Oeffnung mit Hals von starkem Blei und gebogen befindet. In diese Oeffnung kommt ein mit Blei überzogener Holzkeil, der fest eingeschlagen und mit Thonkitt umgeben wird. Durch diese Oeffnung *f* wird das Gemenge der Materialien eingetragen. Die Schwefelsäure wird durch den Bleitrichter zugegossen. Man erhitzt so lange, bis die Gasableitungsröhren sich zu erhitzen anfangen.

Deacon's Chlorprocess. Wie bereits Seite 308 erwähnt, ist die Aufgabe, mit Umgehung aller Nebenprodukte Salzsäure in freies Chlor zu verwandeln (unter thätigster Mitwirkung von Hurter) durch Deacon gelöst worden. Wie bekannt, ist vor langer Zeit schon von A. Vogel, Laurent u. A. der Vorschlag gemacht worden, die Eigenschaft des Kupferchlorids beim Erhitzen in Chlor und Kupferchlorür zu zerfallen, welches letztere beim Ueberleiten von Luft Kupferoxydchlorid liefert, zur Chlordarstellung zu verwerthen, ohne dass mit Ausnahme der Mallet'schen Versuche (1867) das Verfahren im Grossen ausgeführt worden wäre. Dasselbe gilt von der

ebenfalls längst bekannten von Oxland zuerst beobachteten Thatsache, dass Salzsäure, mit Luft gemengt über glühende poröse Massen geleitet, zum Theil in Chlor und Wasser verwandelt wird. Deacon nun hat es verstanden, auf die Combination beider Reactionen ein Verfahren, den pneumatischen Chlorprocess, zu gründen, welches gestattet, in einem Processe fort und fort Chlor zu gewinnen, ohne dass irgend welche lästige Rückstände abfielen (J. 1876. 381; 1878. 396).

Deacon und Hurter fanden, dass die Zersetzung zwischen Salzsäure und Sauerstoff bei einer weit geringeren Temperatur stattfindet, wenn man das Gasgemenge, statt einfach durch glühende Röhren oder über poröse Substanzen, den Weg über erhitzte Kupfersalze, Bleisalze (mit Ausnahme des Bleisulfats) oder Manganverbindungen nehmen lässt. Am wirksamsten erwiesen sich die Kupferverbindungen dergestalt, dass, wenn man ein Gemenge von Salzsäure mit einem Ueberschuss atmosphärischer Luft über poröse mit Kupfersulfatlösung getränkte, auf 360° bis 400° erhitzte Substanzen leitet, alle Salzsäure zu Chlor und Wasser verbrennt. Bei dieser Reaction, welche übrigens schon mit 260° beginnt, bleibt das Kupfersulfat vollkommen unverändert, sofern die Temperatur nicht zu weit gesteigert wird. Erst bei ungefähr 425° wird die Bildung und Verflüchtigung von Chlorkupfer beobachtet. Die Widerstandsfähigkeit sowohl als die Wirksamkeit des Kupfersulfats bei diesem Processe kann dadurch gesteigert werden, dass man ihm gewisse, für sich dem Gasgemenge gegenüber unwirksame Salze beigesellt, z. B. Kaliumsulfat oder Natriumsulfat.

Zahlreiche Versuche, welche Deacon seit dem Jahre 1867 in Gemeinschaft mit Hurter und Carey ausgeführt hat, führten nun zur Erkenntniss der Bedingungen für die Zersetzung zwischen Luft und Salzsäure bei Gegenwart von Kupfersulfat:

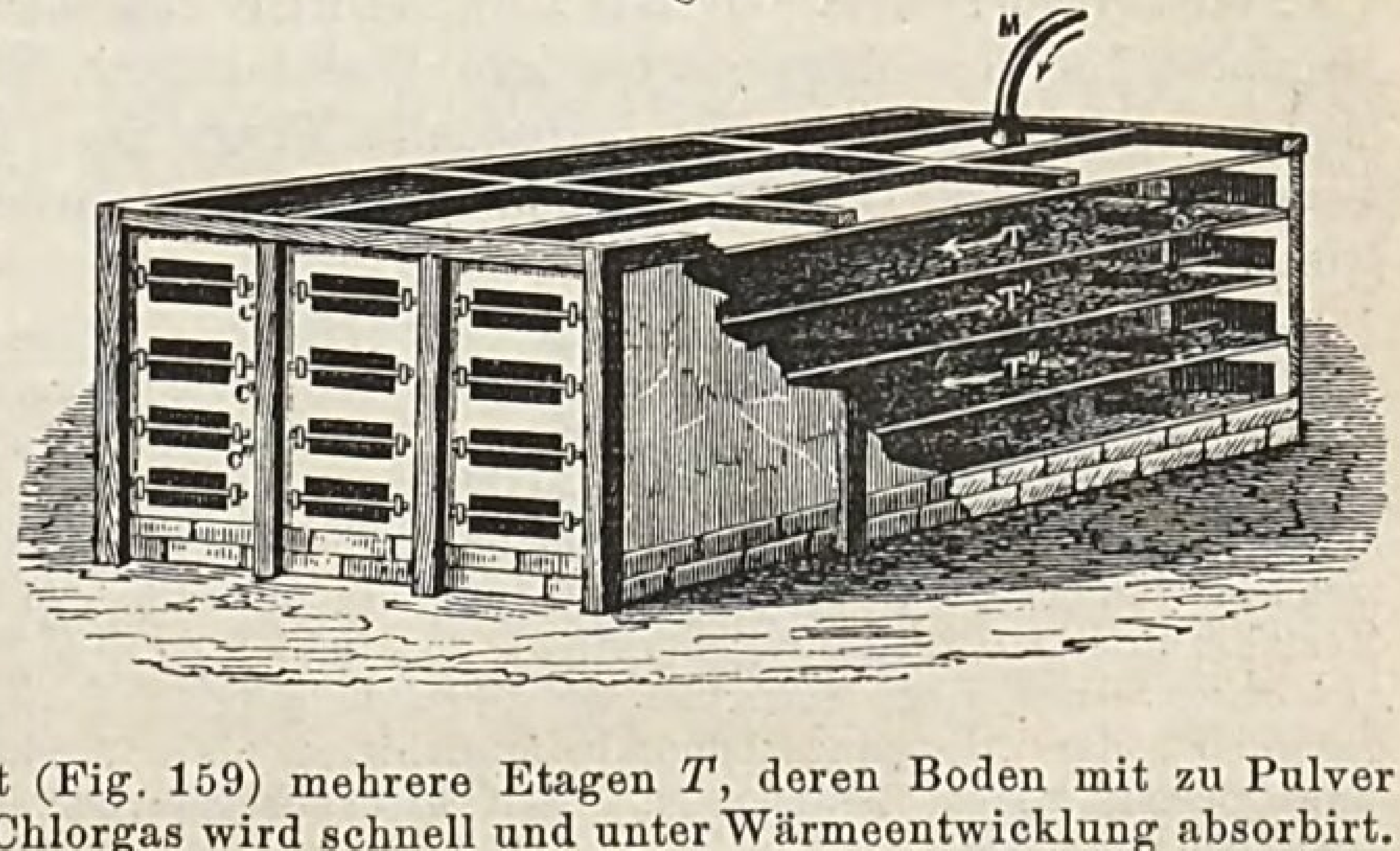
1) Die Menge der durch ein Mol. Kupfersulfat zersetzten Salzsäure in gleich zusammengesetzten Gasgemischen bei derselben Temperatur hängt davon ab, wie oft die Gasmoleküle durch die Wirksamkeitssphäre des Kupfersulfats gehen.
2) Für alle Geschwindigkeiten der durchströmenden Gase ist für lange Röhren von demselben Querschnitt die Gelegenheit für Wirksamkeit in einer und derselben Zeit dieselbe.
3) In langen Röhren von verschiedenem Querschnitt ist die Gelegenheit für Wirksamkeit die gleiche, wenn die Stromgeschwindigkeiten im umgekehrten Verhältniss zu den Quadraten der Röhrendurchmesser stehen.
4) In porösen Massen nimmt die Wirksamkeit in geradem Verhältniss mit der Geschwindigkeit zu.
5) Unter sonst gleichen Bedingungen variirt die Menge der zersetzten Salzsäure mit der Quadratwurzel der das Verhältniss von Salzsäure und Sauerstoff ausdrückenden Zahl.
6) Bei sehr hohen Temperaturen bildet sich zwar etwas Chlorkupfer, dessen Menge steht jedoch in keinem Verhältniss zur Menge des gebildeten Chlors.
7) Die Wirksamkeit des Kupfersalzes erstreckt sich auch auf Gasmoleküle, welche nicht mit dem Salze in Berührung waren; die Zersetzung der Salzsäure findet also unter Bedingungen statt, unter welchen ein stofflicher Austausch zwischen dem Kupfersalz auf der einen und Salzsäure und Luft auf der anderen Seite nicht stattfinden kann.

Was die technische Ausführung des Deacon'schen Chlorprocesses betrifft, so wird die zur Verwendung gelangende Salzsäure entweder in einem gewöhnlichen Sulfatofen aus Kochsalz und Schwefelsäure bereitet, oder aus bereits condensirter wässeriger Salzsäure entwickelt. Letzteres soll in einem kleineren Betriebe vorzuziehen sein, da es auf diesem Wege leicht ist, einen Salzsäurestrom von stets gleicher Stärke zu erzeugen, während bekanntlich die Entwickelung der Salzsäure aus den Sulfatöfen anfänglich äusserst rasch stattfindet, um später sehr langsam zu werden. Im grösseren Betriebe lässt sich diesem Uebelstande leicht dadurch abhelfen, dass man mehrere Sulfatöfen der Reihe nach arbeiten lässt, so dass, wenn bei dem einen die Entwickelung nachlässt, die Thätigkeit des nächsten beginnt. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Gas wird sogleich mit einer Menge Luft gemischt, welche mehr Sauerstoff enthält, als hinreichend ist, alle entwickelte Salzsäure in Chlor zu verwandeln und durch erhitzte U-förmige gusseiserne Röhren geleitet, welche ihm die für den Process erforderliche Temperatur mittheilen. Die Zusammensetzung des Gasgemenges kann jederzeit durch eine kleine Luftpumpe controlirt werden, welche mit jedem Kolbenhube ein bestimmtes Volum Gas durch eine mit Lackmus gefärbte titrirte Natronlauge presst. Der folgende Zersetzungsofen besteht aus einem gusseisernen Kasten, in welchem sich nun in horizontaler Ebene geordnete Kammern befinden, deren jede in ihrem unteren Theile mit einem Rost, einem falschen Boden, versehen ist. Auf diesem Rost stehen in der ersten Kammer, auch wohl in der zweiten, senkrechte Drainröhren, welche in eine heisse concentrirte Auflösung von 2 Mol. Kupfersulfat auf 3 Mol. Natriumsulfat

getaucht und dann getrocknet worden sind. Die übrigen Kammern werden von Ziegelstücken oder kleinen Thonkugeln erfüllt, welche eine gleiche Behandlung mit Kupfervitriol und Glaubersalz erfahren haben. Der ganze Ofen ist mit einem Luftmantel und dieser von einem mit Feuerkanälen durchzogenen Mantel von Mauerwerk umgeben. Dies hat den Zweck, einen Theil der durch Strahlung verloren gehenden Wärme zurückzuhalten. Ein anderer Theil derselben wird in dem Process selbst durch die Verbrennung der Salzsäure ersetzt. Die erwähnten Röhren dienen dazu, einer Verstopfung des Apparates durch Eisenoxyd oder Eisenchlorid zu begegnen. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass, zumal bei Anwendung eiserner Entwickelungs- und Leitungsapparate für die Salzsäure diese stets Eisenchlorid mit sich führt, von welchem sie auf keine Weise zu befreien ist, bevor sie den Zersetzungsofen betreten hat. In diesem nun setzt sich das mitgeführte Eisen entweder als Chlorid, oder falls die Chlorbildung schon begonnen hat, d. h. sobald den Gasen Wasserdampf beigemengt ist, als pulverförmiges Eisenoxyd auf dem Kupfersulfat ab. Dieser Eisenstaub fällt aus den Drainröhren durch den Rost in den darunter befindlichen Hohlraum, von wo er leicht entfernt werden kann. Deacon hat in neuester Zeit die Scheidewände aus dem Zersetzungsofen herausgenommen.

Nachdem das Gasgemisch den Zersetzungsofen durchzogen hat, besteht es aus Chlor, Wasser, Stickstoff, überschüssigem Sauerstoff und unverbrannter Salzsäure. Letztere wird condensirt, indem man die Gase, deren Temperatur zuvor durch Luftkühlung erniedrigt worden ist, durch einen gewöhnlichen Salzsäurecondensationsapparat, der mit verdünnter Salzsäure oder Wasser beschickt ist, leitet. Hierauf wird das Gas von dem mitgeführten Wasser durch einen mit Chlorcalcium beschickten Thurm, oder besser einen Koksthurm, in welchem Schwefelsäure niederfliesst, befreit und ist damit zur Absorption in den Chlorkalkkammern fertig. Selbstverständlich ist ein Trockenapparat überflüssig, wenn eine wässerige Flüssigkeit mit Chlor gesättigt werden soll, wie dies bei der Darstellung von chlorsaurem Kalium der Fall ist. Für letzteren Zweck benutzt Kunheim das nach Deacon's Methode gewonnene Chlor. Das Chlor wird hier durch die Kalkmilch, welche es durchzieht, so vollständig absorbirt, dass in der dem Exhaustor entströmenden Luft nur Spuren davon enthalten sind. Der Zug in dem ganzen Apparat wird durch irgend eine Saugvorrichtung jenseits der Chlorkalkkammern bewirkt und mittels eines von Hurter construirten Anemometers gemessen. Die grösste Schwierigkeit für die Praxis liegt bei dem Deacon'schen Chlorprocess in dem grossen Gasvolum und demgemäss in der Grösse, welche man sich den Chlorkalkkammern zu geben genöthigt sah. Allein auch diesen Hindernissen für die Einführung in die chemische Industrie hat Deacon entgegenzutreten gesucht. Er zwingt nämlich die Gase, ihren Lauf so zu nehmen, dass sie systematisch entchlort werden, indem er ihnen zuerst fast fertigen Chlorkalk, demnächst, je mehr sie ihr Chlor verlieren, immer weniger gesättigten Kalk darbietet, bis sie endlich über frisches Kalkhydrat hinweg vollständig ausgenutzt in die Atmosphäre treten. Die Apparate, durch welche er diese systematische Sättigung des Kalkes erreicht, sind von zweierlei Art. Erstens wendet er Kammern an, in denen der Kalk auf Hürden liegt und welche so mit einander verbunden sind, dass sie der Chlorstrom sämmtlich nach einander durchstreicht. Sobald in der dem Entwickelungsapparate zunächst gelegenen Kammer der Kalk gesättigt ist, wird diese ausser Verbindung mit dem Chlorstrom gesetzt und tritt, mit frischem Kalk beschickt, an das Ende der Kette mit Kammern, während unterdessen wieder fast gesättigter Kalk dem concentrirten Theile des Chlorstroms dargeboten wird. Die zweite Art der methodischen Sättigung ist ähnlich des Hasenclever'schen Kiesröstofen (Plattenofen; vgl. S. 279), welche jedoch kaum angewendet wird, weil sich der Chlorkalk leicht zusammenballt.

Fig. 159.

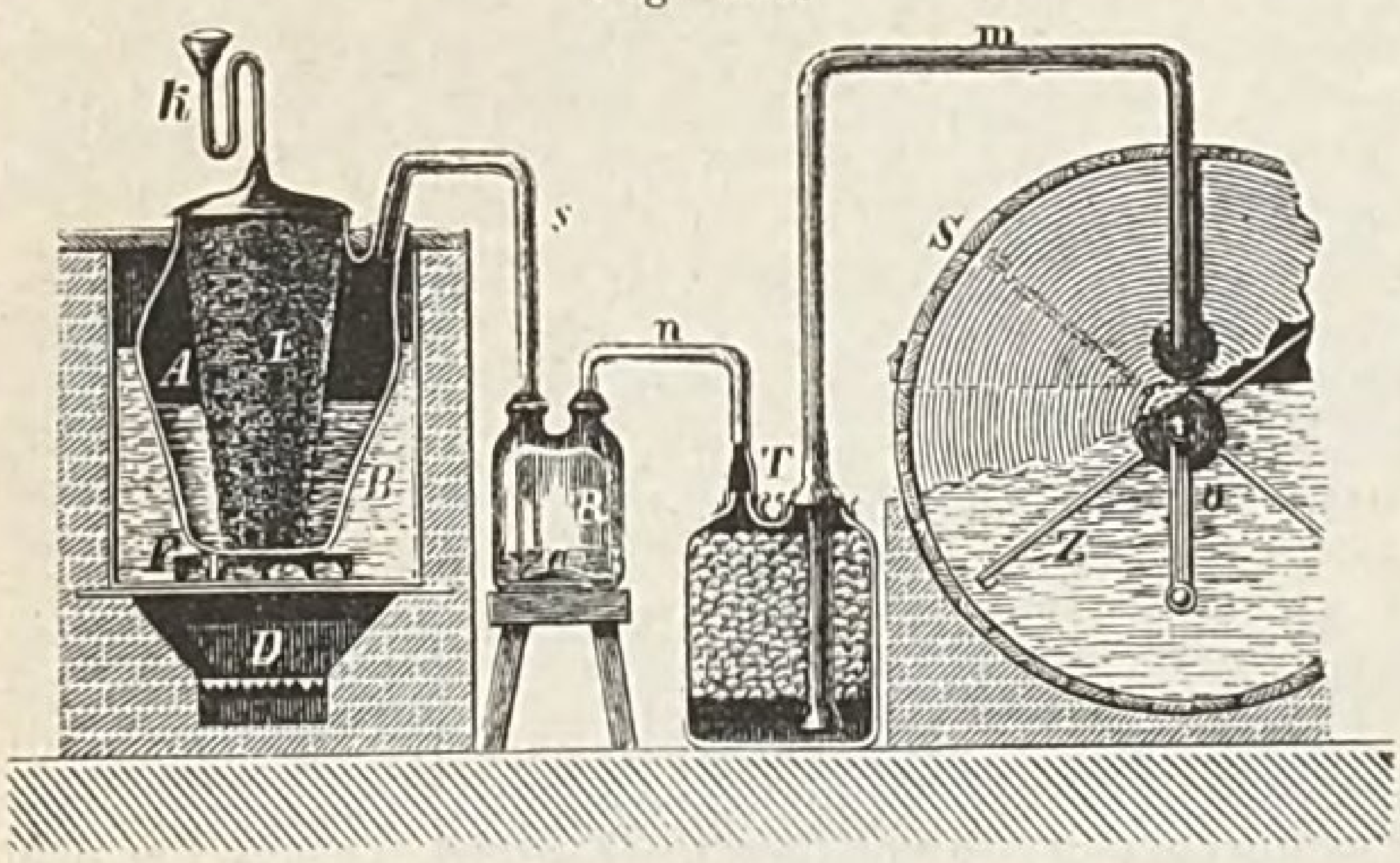


Condensationsapparate. Das Chlorgas (sei es aus Braunstein oder aus regenerirtem Mangansuperoxyd oder durch den Deaconprocess dargestellt) tritt durch Rohr *M* in eine vierseitige Kammer aus Platten von Sandstein oder Steinzeug oder aus Backsteinen gemauert, welche mit Asphaltkitt zusammengefügt und mit Theer oder Asphaltfirniss überzogen sind. Auch Bleikammern sind hier und da im Gebrauch. Die Kammer hat (Fig. 159) mehrere Etagen *T*, deren Boden mit zu Pulver gelöschtem Kalk bedeckt ist. Das Chlorgas wird schnell und unter Wärmeentwicklung absorbirt. Die Temperatur darf nicht höher als 25° steigen, weil sich sonst chlorsaurer Kalk bildet, der

nicht bleichend wirkt. Eine nachtheilige Temperaturerhöhung wird durch langsames Zuleiten des Gases verhindert. Sobald kein Chlor mehr absorbirt wird, nimmt man den fertigen Chlorkalk durch die an der vorderen Seite befindlichen Thüren aus den Kammern und beschickt diese und den Entwickelungsapparat von Neuem. Der gesättigte Chlorkalk wird zuweilen mit Kalkhydrat verdünnt oder gestreckt.

Handelt es sich um die Darstellung von flüssigem Chlorkalk, so wendet man zweckmässig folgenden Apparat (Fig. 160) an. Zwei bis vier Gefässe aus Steinzeug *A* von etwa 2 Hektoliter Inhalt stehen in einem Gefässe aus Blei *B*, deren Boden auf einer gusseisernen Platte ruht, unter welcher die Feuerung *D* sich befindet. Die Chlorentwickelungsgefässe stehen auf Untersätzen *F* von Steinzeug. Eine concentrirte Chlorcalciumlösung in *B* dient als Bad. Der Braunstein kommt in die siebähnlich durchlöcherte Steinzeugröhre *I*. Die Salzsäure wird durch die Trichterröhre *K* zugegossen. Durch die Bleiröhre *s* geht das Gas zunächst in die Waschflasche *R* und dann durch die Röhre *n* in das mit Braunsteinstückchen angefüllte Bleigefäss *T*, in welchem die dem Chlor beigemengten Salzsäuredämpfe zersetzt werden, ehe sie durch das Rohr *m* in das Absorptionsgefäss *S* gelangen. Letzteres ist ein mit Blei ausgelegtes liegendes Fass, in welchem eine hölzerne Welle mit speichenartigen Armen sich befindet, auf welchen durchlöcherte Tafeln von Guttapertja ausgespannt sind. Die Zapfen der Welle sind von Guajakholz, die Lager von hornisirtem Kautschuk. Auf der einen kreisrunden Seite des Fasses tritt die Welle durch eine Stopfbüchse und trägt hier eine Kurbel *o* zum Drehen. Das Chlor tritt über den Spiegel der Flüssigkeit ein, wird durch die Rührvorrichtung ununterbrochen in die Kalkmilch *Z* eingetrieben und auf diese Weise rasch absorbirt. Eine Röhre führt aus dem Absorptionsgefäss in ein kleines Gefäss, worin sie 18 bis 24 Centimeter unter Wasser taucht; aus letzterem führt eine Röhre ins Freie, damit, wenn die Absorption mit der Chlorentwickelung nicht Schritt zu halten vermag, keine zu grosse Spannung in den Entwicklern *A* entstehe. Wie bei dem festen Chlorkalk ist auch hier die vollständige Sättigung mit Chlor zu vermeiden, ebenso hat man sich vor Temperaturerhöhung zu hüten, da concentrirte Lösungen dadurch Sauerstoffgas entwickeln, verdünnte dagegen Calciumchlorat liefern.

Fig. 160.



Verwerthung der Rückstände von der Chlorentwickelung.

Da bei der Chlorkalkdarstellung, wenn man von dem Deacon-Chlorprocess absieht, durchgängig von dem Braunstein (oder dem nach Weldon regenerirten Mangansuperoxyd) und der Salzsäure ausgegangen wird, so bestehen die Chlorrückstände wesentlich aus einer Lösung von Manganchlorür neben freier Salzsäure. Von den zahlreichen Vorschlägen, welche die Verwerthung der Chlorrückstände zum Zweck haben, sind die, welche die Regeneration von Mangansuperoxyd beabsichtigen, bei Weitem die wichtigeren und haben eine um so grössere industrielle Tragweite, als in einigen Fällen mit der Verwerthung der Chlorrückstände die der Sodarückstände (vergl. S. 241) verbunden ist.

Dunlop's Verfahren.

Regeneration des Mangansuperoxydes. Wenn man von Balmain's Vorschlägen absieht, nach welchen man das Manganchlorür mit dem Ammoniakwasser der Gasfabriken neutralisiren, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit auf Salmiak verarbeiten und den Niederschlag in einem Flammenofen so lange erhitzen soll, bis er aufhört wie Zunder zu brennen und zum Theil in Mangansuperoxyd verwandelt worden ist, welches wiederum zur Chlorentwickelung dienen kann, so ist das von Dunlop herrührende Verfahren der Braunsteinregeneration, das in der grossen Fabrik von Ch. Tennant in Glasgow angewendet wird, eines der ältesten und besten. Forchhammer hat vor längerer Zeit gefunden, dass Mangancarbonat beim Erhitzen bis auf 260° in Mangansuperoxyd übergehe. Nach dreistündigem Erhitzen ist alle Kohlensäure ausgetrieben und man hat eine Verbindung von $2MnO_2 + MnO$.

Nachdem die Chlorrückstände sich geklärt haben, setzt man Calciumcarbonat (in neuerer Zeit auch Kalkmilch) zu und neutralisirt dadurch die überschüssige Säure. Dadurch wird zugleich das Eisenoxyd unlöslich abgeschieden. Nach Absetzenlassen des Niederschlags erhält man eine ziemlich reine Manganchlorürlösung, die in grossen flachen Gefässen mit fein gepulverter Kreide innig zusammengerührt wird. Die dadurch erhaltene dickmilchige Flüssigkeit bringt man nun zur weiteren Zersetzung in einen grossen gusseisernen Kessel von 3 Meter Durchmesser und 27 Meter Länge. Durch die ganze Länge des Kessels geht eine starke schmiedeeiserne Welle, an welcher gusseiserne Arme als Rührer angebracht sind und die in Umdrehung versetzt wird und so den kohlensauren Kalk fortwährend in Manganchlorür suspendirt erhält. In diesen Cylinder lässt man Hochdruckdampf eintreten und die Masse bei 2 Atmosphärendruck durcharbeiten; bei diesem Druck und der ihm entsprechenden Temperatur erfolgt die Zersetzung des Manganchlorürs durch das Calciumcarbonat. Das so erhaltene Mangancarbonat wird durch Auswaschen von allem Chlorcalcium befreit und dann zu grossen Haufen zum Ablaufen des Wassers aufgeschichtet und kommt hierauf nach dem Röstofen, wo zunächst die Kohlensäure entfernt und gleichzeitig das Oxydul zu Superoxyd oxydirt wird. Auf dem Fussboden, der Sohle des Ofens, geht in der Mitte ein aus Ziegeln gemauerter Feuerkanal entlang, theilt sich am Ende in zwei starke gusseiserne Röhren, die zu beiden Seiten des gemauerten Kanals zurückkehren und auf diese Weise die Wärme auf der ganzen Bodenfläche des Ofens möglichst gleichmässig verbreiten. Seiner Höhe nach zerfällt derselbe in vier Etagen, die durch Schienengeleise gebildet sind, auf denen kleine niedrige Wagen mit flachen Kästen aus Eisenblech mittels Ketten langsam durch die ganze Länge des Ofens hindurch bewegt werden können. Das Mangancarbonat kommt zuerst noch im halb feuchten Zustande auf einen Wagen der obersten Etage, langt dann völlig getrocknet und schon mit Verlust eines Theils der Kohlensäure am hinteren Theil des Ofens an, wird hier nach der nächst darunterliegenden Etage hinabgelassen und kommt in dieser, wo die Temperatur schon höher ist, wieder zurück, tritt dann nach der dritten Etage, wo die Oxydation mehr und mehr fortschreitet, bis endlich das ursprüngliche Mangancarbonat in der untersten Etage als Mangansuperoxyd aus dem Ofen herausgenommen wird; dabei geht die Farbe desselben, sowie die Oxydation vorschreitet, durch Braun in Schwarz über. Die vordere und hintere Stirnfläche des Ofens sind nur durch bewegliche Blechklappen geschlossen, so dass immer hinreichend Sauerstoff zur Oxydation in den Ofen gelangen kann. Die eigentliche Feuerung befindet sich unterhalb des Fussbodens und muss ausserordentlich sorgfältig regulirt werden, da alles auf die Temperatur ankommt. Bei einer zu hohen Temperatur würde man nämlich statt des Superoxydes nur Oxyd-Oxydul erhalten, dagegen würde bei einer zu niedrigen Temperatur das Mangancarbonat nur theilweise zersetzt sein.

Gatty's Verfahren.

Gatty verwandelt die Salze in Mangannitrat, welches man dann durch Erhitzen zersetzt, oder mengt die Rückstände mit Natriumnitrat und erhitzt dann. Die Rückstände werden zu dem Ende bis zur Syrupconsistenz abgedampft und dann mit Natriumsalpeter gemengt: auf 79 Kilogrm. Manganchlorür oder 95 Kilogrm. Manganvitriol verwendet man 106 Kilogrm. Natriumnitrat. Das Gemenge wird bei mässiger Wärme getrocknet und sodann in einem eisernen Cylinder bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Die sich entwickelnden Dämpfe von Salpetrigsäure benutzt man zur Schwefelsäurefabrikation. Der Rückstand in dem Cylinder besteht aus einem Gemenge von Mangansuperoxyd und Chlornatrium oder Glaubersalz, je nachdem Manganchlorür oder Manganvitriol vorlag. Durch Auslaugen erhält man das Mangansuperoxyd rein. Ist mit letzterem Chlornatrium gemengt, so unterbleibt das Auslaugen und man verwendet das Gemenge ohne Weiteres zur Chlorbereitung.

Hofmann's Verfahren.

Wichtiger als die vorstehenden Regenerationsverfahren sind die gleichzeitige Verwerthung der Chlor- und der Sodarückstände (vergl. S. 240). Nach P. W. Hofmann in Dieuze wird das Manganchlorür durch sogenannte gelbe Lauge, die man durch Auslaugen der Rückstände von der Sodabereitung erhalten, in Schwefelmangan übergeführt. Der sich bildende Niederschlag besteht aus

Schwefelmangan	55,0 Proc.
Schwefel	40,0
Manganoxydul	5,0

Nach dem Trocknen wird derselbe geröstet und die sich bildende Schwefligsäure in die Bleikammern der Schwefelsäurefabrik geleitet. Die zurückbleibende Asche besteht aus

Mangansulfat	44,5 Proc.
Mangansuperoxyd . . .	18,9
Manganoxydul	36,6

Sie wird mit Natriumnitrat gemischt und bis auf 300° erhitzt. Es bildet sich Glaubersalz und Mangannitrat, welches sofort in Mangansuperoxyd und Untersalpetersäure zerfällt:

$$MnSO_4 + 2NaNO_3 = Mn(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \text{ und } Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2.$$

Das Glaubersalz wird ausgelaugt. Die rothen Dämpfe treten in die Bleikammer ein oder werden auf Salpetersäure verarbeitet. Der Rückstand ist als Chlorquelle (nach den Angaben von P. W. Hofmann; ob immer oder nur in einzelnen mit besonderer Sorgfalt dargestellten Proben, sei dahingestellt) dem Braunstein gleichwerthig. Er ist eisenfrei.

Fr. Kuhlmann's Verfahren. Nach dem von Fr. Kuhlmann (1873) in Vorschlag gebrachten Verfahren wird der Sauerstoff der Luft direkt auf das Manganoxydul übertragen. Durch Erhitzen von Mangannitrat auf 200° bildet sich Mangansuperoxyd und Untersalpetersäure. Die entweichenden Gase werden mit Luft gemischt gefälltem Manganhydroxydul zugeführt, wodurch eine neue Menge Mangannitrat sich bildet:

$$Mn(OH)_2 + 2NO_2 + O = Mn(NO_3)_2 + H_2O$$

welches beim Erhitzen abermals Mangansuperoxyd und Untersalpetersäure liefert u. s. f.

Weldon's Verfahren. Von allergrösster Tragweite ist W. Weldon's Regenerationsverfahren [1]). Dasselbe besteht einfach darin, dass zu den wesentlich aus Manganchlorür bestehenden Laugen, nachdem daraus durch Calciumcarbonat Eisenoxyd, Thonerde und Schwefelsäure (als Gyps) gefällt wurde, auf jedes Molekül Manganchlorür 2 Mol. Kalkhydrat gesetzt werden, worauf dann in das aus Manganoxydul, Kalkhydrat und Chlorcalcium bestehende und durch einen Dampfstrom auf 50 bis 70° gebrachte Gemisch atmosphärische Luft eingepresst wird. Dadurch wird das weisse Oxydulhydrat rasch auf eine sehr dunkel gefärbte höhere Oxydationsstufe gebracht, welches sich mit dem Kalk zu Calciummanganit ($CaMnO_3$) verbindet. Nachdem sich diese Verbindung abgesetzt hat, wird die über ihm stehende Chlorcalciumlösung zum grössten Theile abgezogen und jenes ist dann zur ferneren Behandlung mit Salzsäure behufs der Chlorentwickelung bereit. Bei dieser bildet sich wieder genau eben so viel Manganchlorür, als vorher in Oxyd umgewandelt wurde. Diese Reihe von einfachen Operationen wird nun auf gleiche Weise wiederholt und damit wird beliebig lange fortgefahren. Auf diese Art wird das Mangan in einem und demselben Gefässe einem beständigen Kreislaufe regelmässig wiederkehrender Umwandlungen unterworfen, insofern es zunächst aus Chlorür in Oxydul, aus Oxydul in Superoxyd, welches bei der Behandlung mit Salzsäure Chlor abzugeben vermag und dann wieder in Chlorür umgewandelt wird, und so fort. Unter Umständen entsteht nach Lamy Calcium-Bimanganit $Ca(OH)_2 + 2MnO_2$. Die ausserordentliche Einfachheit des Weldon'schen Verfahrens sichert demselben, trotz des grösseren Salzsäureverbrauches einen unbedingten Vorzug gegenüber anderen, zu gleichem Zwecke vorgeschlagenen. Eine mitunter vortheilhafte Abänderung des Verfahrens besteht in dem Ersatz des Kalkes durch Magnesia. Das sich bildende Chlormagnesium werde durch Glühen wieder in Magnesia und Salzsäure verwandelt.

Nach Jetzler wird das Manganoxydulhydrat nach dem Auswaschen an der Luft zum Theil oxydirt und dann in der Kalklauge einem erhitzten Luftstrome ausgesetzt. Man erreicht dadurch den Vortheil einer schnelleren und vollständigeren Oxydation und der Herstellung eines trocknen Mangansuperoxydes.

Nach neueren Vorschlägen von W. Weldon werden die Manganchlorürlaugen eingedampft und für sich oder mit festem Chlorcalcium und Chlormagnesium sowie mit dem in früherer Operation erhaltenen Magnesium- oder Manganmanganit gepulvert, in einer cylindrischen Retorte behandelt, welche von aussen erhitzt und so eingerichtet ist, dass an einem Ende das Pulver regelmässig und selbstthätig eingeführt und am anderen Ende das feste Reactionprodukt ebenso entleert werden kann. Die Retorte *E* (Fig. 161 und 162) kann aus feuerfestem Thone oder aus Gusseisen oder auch aus beiden Materialien bestehen. Am besten erscheint es, dieselbe zum grösseren Theile ihrer Länge aus feuerfestem Thon zu machen und nur den Theil, wo die Beschickung einge-

1) J. 1880. 317; 1881. 278.

führt wird, auf eine kurze Strecke aus Gusseisen. Den äusseren Cylinder *C* kann man aus Schmiedeisen mit feuerfestem Futter herstellen. Das Ganze ruht und dreht sich auf den Reibungsrollen *D*. Durch Röhren *F* tritt Heizgas aus einem Generator in die ringförmige Verbrennungskammer *X* ein, durch Oeffnungen *e* die nöthige Verbrennungsluft. Das Heizgas kommt in dem unbeweglichen Rohre *J* an, welches mit den Röhren *F* durch eine ringförmige Leitung *a* verbunden ist. Durch das Rohr *K* tritt Luft in das Innere

Fig. 161.

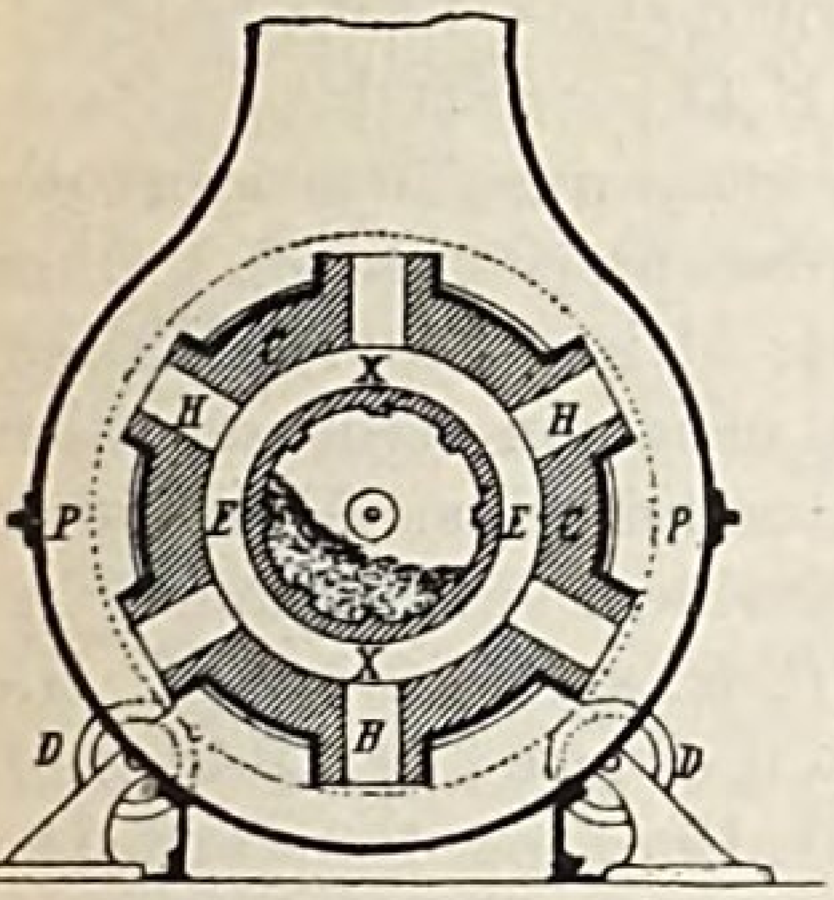
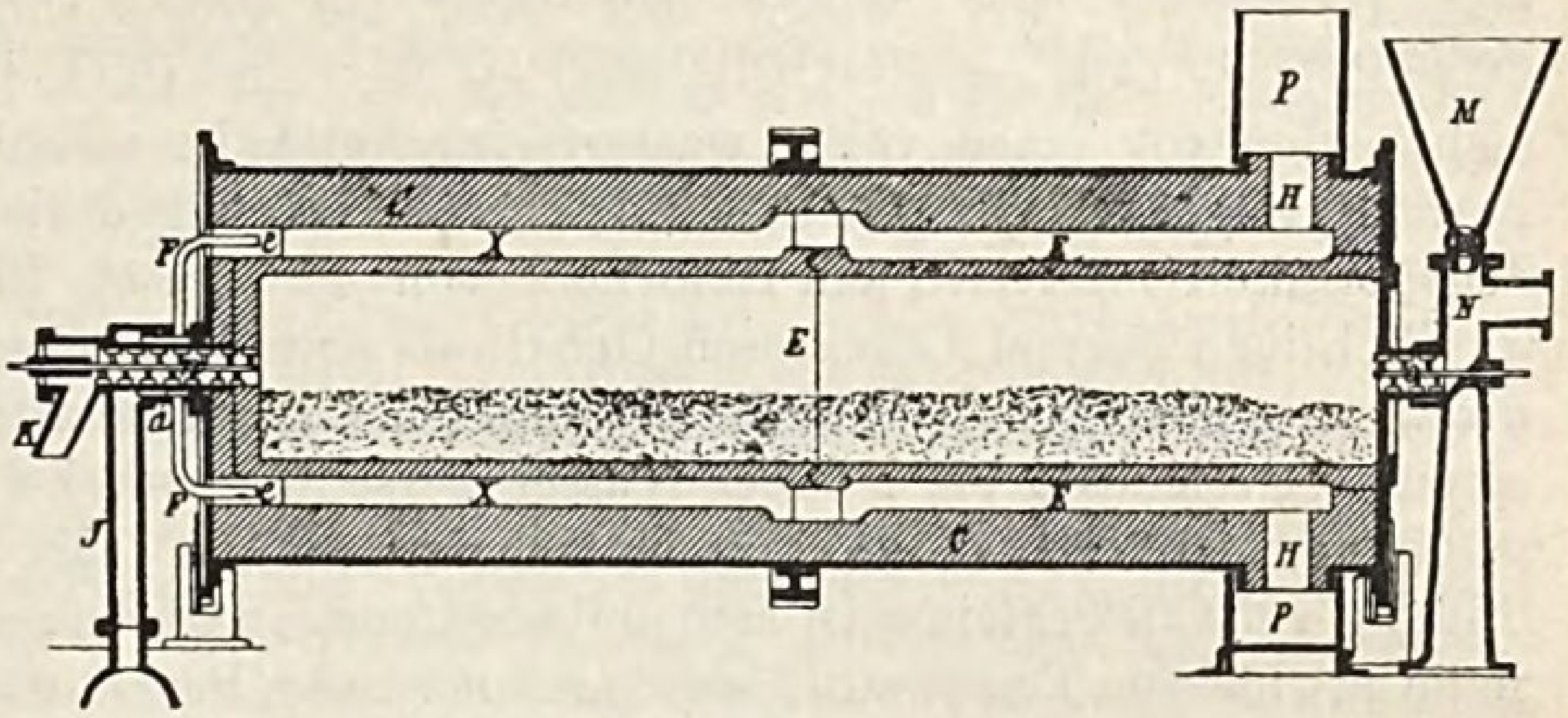


Fig. 162.



der Retorte *E* ein und wird hierdurch auch das feste Reactionsprodukt, Mangan bez. Magnesiummanganit, welches in der Retorte entsteht, entleert. Diese Entleerung wird durch schraubenförmig gestellte Flügel erleichtert, welche an der Axe *n* sitzen. Die mit dem entwickelten Chlor beladenen Gase entweichen durch das Rohr *N*, welches auch zur Beschickung der Retorte dient. Die Masse wird in den Trichter *M* eingetragen, in kleinen Posten nach *N* eingeführt und dann mittels der an der Achse *o* befindlichen Schraubenflügel in die Retorte *E* hineingeschoben. Die Achsen *n* und *o* können entweder unbeweglich sein, oder sich in der entgegengesetzten Richtung wie die Retorte *E* drehen. Die Verbrennungsprodukte treten aus der ringförmigen Verbrennungskammer *X* durch die Oeffnungen *H* in die feste Rauchkammer *P*. Das erhaltene Manganit wird mit Salzsäure zur Entwicklung von Chlor behandelt, die Laugen eingedampft und mit einem Theile Manganit vermischt wieder in den Zersetzungscylinder *E* eingetragen. Die Salzsäure wird somit fast völlig in Chlor übergeführt (J. 1884. 349).

Andere Methoden der Verwerthung der Chlorrückstände.

Verwerthung der Chlorrückstände ohne Regeneration von Mangansuperoxyd. Nicht immer hat man die Erzeugung von Mangansuperoxyd bei der Verarbeitung der Chlorrückstände im Auge. So fällt M. Schaffner in Aussig das Manganchlorür mit Kalk und calcinirt den Niederschlag nach dem Trocknen in einem Flammenofen. Man erhält so ein eisenhaltiges Manganoxyd-Oxydul, welches beim Hochofenprocess als Zuschlag dient. Das Eisen erhält hierdurch einen grossen Mangangehalt, der es zum Bessemerprocess geeignet macht. Aus der nebenbei sich bildenden Chlorcalciumlösung wird durch Kammerschwefelsäure für die Papierfabrikation als Füllstoff besonders gut geeigneter Gyps (Annalin) gefällt. Die vom Eisen befreiten mit Kalk gefällten Rückstände hat man in der Glasindustrie als Braunsteinersatz zu verwerthen gesucht. — A. Leykauf (in Nürnberg) will die Chlorrückstände zur Darstellung einer violetten Farbe (Nürnberger Violet), einer Verbindung von Manganoxyd und Ammoniak mit Phosphorsäure verwenden. Es ist endlich nicht unerwähnt zu lassen, dass die Chlorrückstände ebenso gut wie Eisenvitriol, Zinkvitriol und Chlorzink als desodorisirendes Desinfektionsmittel Verwendung finden können.

Bildung des Chlorkalkes.

Ueber die Bildung des Chlorkalkes[1]) liegen zahlreiche Arbeiten vor. Bei der Chlorirung des Kalkes ist der Wassergehalt des letzteren von sehr wesentlichem Einfluss; es existiren aber darüber die verschiedensten Ansichten.

1) J. 1880. 309; 1881. 281 mit vollständiger Literatur; 1882. 378; 1883. 351.

So behaupten Graham und später Frike und Reimer (J. 1869. 208), ein wasserfreies Kalhydrat sei nicht chlorirungsfähig. Göpner (J. 1873. 275, 1874. 325) findet einen Ueberschuss von 8 Proc. am günstigsten, aber keineswegs genügend. Richters und Junker (J. 1874. 325) empfehlen einen Wasserüberschuss von 1 bis 2 Proc., Davis (J. 1873. 280) empfiehlt 3 bis 4 Proc. Kopfer (J. 1875. 442) erhält schon Chlorkalk beim Chloriren von unvollständig gelöschtem Kalk. Lunge (J. 1880. 309) und Schäppi (J. 1881. 281) zeigen, dass sich auch unvollständig gelöschter Kalk chloriren lässt und dass dem Chlorkalk blos $^1/_2$ Mol. Hydratwasser zugetheilt werden darf, womit sich dann die grosse Chloraufnahme leicht erklärt: $2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = 2CaOCl_2 . H_2O + H_2O$ und $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Es ist nicht gelungen, einen völlig wasserfreien Aetzkalk zu chloriren, was für Göpner's Formel grossen Werth gehabt hätte, so aber nur gegen dieselbe sprechen kann. Ohne Schwierigkeit lässt sich ein Chlorkalk von 42 bis 43 Proc. bleich. Chlor erhalten, wodurch jede Formel, die diesen Gehalt als ausnahmsweisen behandeln muss, unhaltbar wird. Der stärkste Chlorkalk lässt sich bei trockenem Chlor mit einem Kalkhydrat bereiten, welches 2 bis 4 Proc. Wasserüberschuss hat; bei feuchtem unvollkommen getrocknetem Chlor ist ein geringerer Ueberschuss von 1 bis 2 Proc. am günstigsten. Die Bildung von Chlorcalcium ist sehr unbedeutend. Scheurer-Kestner (J. 1868. 216) findet als höchste Temperatur bei einem normalen Processe 55°, Hurter 40°, Gmelin 18° und Bobierre (J. 1868. 213) 50°. Schäppi erhielt bei Verwendung von feuchtem Chlor:

Temperatur	bleich. Chlor
−17°	2,3
0°	19,88
7°	33,24
21°	35,50
21°	39,50
30°	40,10
40°	41,18
45°	40,50
50°	41,52
60°	39,40
90°	4,26

Es ist somit unrichtig, dass bei 0° Kalkhydrat kein Chlor aufnehmen kann, da nach zweistündigem Einleiten von Chlor schon ein 20proc. Chlorkalk entstand und da selbst unter 0° noch ein solcher, allerdings noch sehr schwacher entsteht. Mit trockenem Chlor ist für die Absorption die Temperatur 10 bis 16°, mit feuchtem 20 bis 60° am günstigsten; am besten scheint in jedem Fall 40 bis 45° zu sein. Der beim Lösen von Chlorkalk im Wasser bleibende Rückstand besteht wesentlich aus Calciumhydrat, wie auch aus nachfolgender Analyse eines guten Chlorkalkes hervorgeht:

CaO	39,89	entspr.	$2CaOCl_2 + H_2O$	82,65
bleich. Chlor . .	43,13		$CaCO_3$. . .	0,95
Cl als $CaCl_2$. .	0,29		$CaCl_2$	0,44
H_2O (direkt) . .	17,—		$Ca(OH)_2$. . .	6,80
CO_2 (direkt . .	0,42		H_2O (frei) . .	9,82
				100,66

Die aus den zweiwerthigen Metallen Calcium, Strontium und vermuthlich auch Baryum sich ableitenden Bleichsalze besitzen somit wahrscheinlich die Natur von Doppelsalzen der Formel Cl---R---OCl, deren sämmtliches Chlor durch Kohlensäure direkt ersetzt werden kann.

Eigenschaften des Chlorkalkes. Der Chlorkalk erscheint als ein weisses Pulver; in 10 Th. Wasser lösen sich die bleichenden Verbindungen auf, während der überschüssige Kalk zurückbleibt. Die bleichende Wirkung des Chlorkalks erfolgt nicht sofort, wenn nicht zugleich eine Säure zugefügt wird.

Chlorometrie. Da in dem Chlorkalk nur die Menge des darin in Form von $CaOCl_2$ enthaltenen Chlores bei seiner Anwendung in Betracht kommen kann, so bestimmt dieselbe seinen Werth. Die Operationen, durch welche man die Menge des in dem Chlorkalk enthaltenen verwerthbaren Chlores erfährt, fasst man mit dem Namen der Chlorometrie zusammen. Gay-Lussac benutzt die oxydirende Einwirkung des Chlorkalkes auf Arsenigsäure. Als Vergleichungspunkt dient ein Volumen trocknes Chlorgas, welches in einem Volumen Wasser gelöst ist. Wenn man diese Lösung in eine in 100 Th. getheilte (graduirte) Röhre giesst, so entspricht jeder Theil einem Hundertstel Chlor. Andererseits stellt man eine Lösung von Arsenigsäure in Salzsäure und Wasser dar, von der Stärke, dass bei gleichem Volumen beide Lösungen sich gegenseitig zersetzen. Die Zersetzung geht auf folgende Weise vor sich: $As_2O_3 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O + As_2O_5 + 4\,HCl$.

Probe von Gay-Lussac. Gewöhnlich nimmt man ein Liter Chlorgas, in einem Liter destillirtem Wasser gelöst; andererseits bereitet man eine Normallösung von Arsenigsäure, welche durch das Liter Chlorwasser vollständig zu Arsensäure oxydirt wird. Nimmt man nun eine Lösung von Chlorkalk oder einer anderen zum Bleichen angewendeten Chlorverbindung, deren Entfärbungsvermögen man kennen lernen will, so kann man, wenn man diese Flüssigkeit in eine Lösung von Arsenigsäure giesst, aus der Menge derselben, die zum Zersetzen des Chlorkalkes erforderlich ist, auf die in der ursprünglichen Lösung enthaltene Chlormenge einen sicheren Schluss ziehen. Um dieses Verfahren auszuführen, nimmt man z. B. 10 Gramme Chlorkalk, zerreibt denselben mit Wasser und setzt dann so viel destillirtes Wasser hinzu, dass das Volumen der Lösung genau ein Liter beträgt. Hierauf bringt man vermittels einer Pipette 10 Kubikcentimeter der Lösung der Arsenigsäure in ein Becherglas, setzt zu derselben einen Tropfen Indigolösung, damit die Flüssigkeit schwach gefärbt erscheint, und fügt dann aus der erwähnten Bürette Chlorkalklösung hinzu, bis die Färbung fast nicht mehr zu bemerken ist. Darauf setzt man abermals einen Tropfen Indigolösung hinzu und dann so lange Chlorkalklösung, bis die Flüssigkeit entfärbt und wasserhell ist. — Zur Darstellung der normalen Lösung der Arsenigsäure wendet man 4,4 Grm. Arsenigsäure, 32,0 Grm. reine Salzsäure und eine hinlängliche Menge Wasser, um ein Liter zu füllen an. Enthalten 10 Grm. Chlorkalk 1 Liter Chlorgas, so hat er 100 Grade.

Probe von Penot. Penot (in Mülhausen im Elsass) hat das Verfahren von Gay-Lussac dahin abgeändert, dass er statt der sauren Lösung der Arsenigsäure arsenigsaures Natrium und statt der Indigolösung ein farbloses jodirtes Papier anwendet, das sich durch die geringste Menge freie Säure blau färbt. Zur Bereitung des jodirten Papiers erhitzt man 1 Grm. Jod, 7 Grm. krystallisirtes Natriumcarbonat, 3 Grm. Stärkemehl mit 0,25 Liter Wasser bis zur Auflösung und Entfärbung, verdünnt sodann auf 0,5 Liter und tränkt damit weisses Papier. Die Arsenprobeflüssigkeit ist eine Auflösung von 4,44 Grm. Arsenigsäure und 13 Grm. krystallisirtem Natriumcarbonat, die auf 1 Liter verdünnt ist. Man giesst dieselbe aus der Bürette in die Chlorkalklösung (10 Grm. Chlorkalk auf 1 Liter), bis ein Tropfen der letzteren das jodirte Papier nicht mehr färbt. Fr. Mohr bereitet die Arsenflüssigkeit durch Auflösen von 3,95 Grm. Arsenigsäure und 10 Grm. Natriumbicarbonat in Wasser und Verdünnen der Flüssigkeit bis zu 1 Liter; er stellt ferner eine Jodlösung dar durch Auflösen von 12,7 Grm. Jod ($^1/_{10}$ Aequivalent) vermittels Jodkalium und Verdünnen mit Wasser bis zu 1 Liter. Das jodirte Papier ist einfaches Jodstärkepapier. Man führt die Chlorkalkprobe aus, indem man Chlorkalk mit Wasser zerreibt und abschlämmt, bis alle Theile schweben, dann Arsenlösung hinzusetzt, bis das Betupfen eines Jodkaliumstärkepapiers keine blauen Flecken mehr erzeugt, alsdann Stärkelösung zufügt und mit Jodlösung blau titrirt. Zu 1 Grm. Chlorkalk brachte man 72 Kubikcentimeter arsenigsaures Natrium; es wurden verbraucht 0,2 Kubikcentimeter Jodlösung (Titre: gleich stark wie Arsenlösung, d. h. Volumen gegen Volumen), folglich blieben 71,8 Kubikcentimeter arsenigsaures Natrium. Der Chlorkalk enthält demnach 25,460 Proc. wirksames Chlor, da jeder Kubikcentimeter der verbrauchten Arsenlösung 0,00355 Grm. wirksamem Chlor entspricht ($0{,}00355 \times 71{,}8 = 0{,}2546$).

Probe von R. Wagner. Nach R. Wagner's Methode (1859) wird die Chlorkalkprobe auf jodometrischem Wege ausgeführt, indem man aus einer mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung (1 und 10) durch die obige Chlorkalklösung Jod ausscheidet und die ausgeschiedene Jodmenge mittels Natriumthiosulfat bestimmt:

$$2Na_2S_2O_3 + 5H_2O + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6 + 5H_2O.$$

Die Ausführung der Probe geschieht auf folgende Weise: 100 Kubikcentim. der milchigen Chlorkalklösung (= 1 Grm. Chlorkalk), durch Lösen von 10 Grm. Chlorkalk in Wasser bis zu 1 Liter (unter Anwendung der Schüttelflasche) erhalten, mischt man mit 25 Kubikcentimeter

Jodkaliumlösung (1 : 8) und setzt verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu. Die klare, dunkelbraune Lösung wird mit Natriumthiosulfat (24,8 Grm. Salz in 1 Liter; 1 Kubikcentimeter der Lösung entspricht 0,0127 Grm. Jod oder 0,00355 Grm. Chlor) farblos titrirt.

Chlorimetrische Grade. In Deutschland, England, Russland und Amerika drückt man die Stärke des Chlorkalkes in Graden aus, welche gleich sind den Procenten an wirksamem Chlor, in Frankreich (und auch in einigen deutschen Fabriken) dagegen bedeuten die Grade die Anzahl Liter Chlorgas von 0° und 760 Millim. Barometerstand, welche aus 1 Kilogrm. des zu prüfenden Chlorkalkes frei gemacht werden können. Folgende Tabelle gibt die chlorimetrischen Grade für Frankreich und für Deutschland (und England) an:

Französische Grade	Deutsche Grade	Französische Grade	Deutsche Grade
63	20,02	100	31,80
65	20,65	105	33,36
70	22,24	110	34,95
75	23,83	115	36,54
80	25,42	120	38,13
85	27,01	125	39,72
90	28,60	126	40,04

Die Procente berechnet man aus den französischen Graden durch Multiplication der letzteren mit 0,318 (1 Liter Chlorgas = 35,5 Krithen wiegt 3,18. Grm.).

Chloralkalien. Von den sogenannten Chloralkalien wendet man das unterchlorigsaure Kalium oder Chlorkali *(Eau de Javelle)* und die entsprechende Natriumverbindung *(Eau de Labarraque)* an. Man stellt diese Bleichflüssigkeiten (Fleckwasser) dar, indem man durch eine Lösung ätzender (1) oder kohlensaurer (2) Alkalien Chlorgas leitet:

$$(^1)\ 2NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O;$$
$$(^2)\ 2Na_2CO_3 + Cl_2 + H_2O = NaOCl + NaCl + 2NaHCO_3;$$

oder indem man Chlorkalk mit Wasser auszieht und die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat oder Natriumsulfat behandelt; es scheidet sich Calciumcarbonat oder -sulfat ab, während Hypochlorit und Chlorür des Alkalimetalles gelöst bleiben:

$$(\alpha)\ CaOCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + NaOCl + NaCl;$$
$$(\beta)\ CaOCl_2 + Na_2SO_4 = CaSO_4 + NaOCl + NaCl.$$

Das Aluminiumhypochlorit (Chloralaunerde oder Wilson's Bleichflüssigkeit)

$$Al_2(OH)_6Cl_6$$

wird durch Vermischen von Chlorkalklösung und Aluminiumsulfat erhalten; es wirkt lediglich durch Abgabe von Sauerstoff, wobei Chloraluminium

$$(Al_2(OH)_6Cl_6 = 3O + 3H_2O + Al_2Cl_6)$$

entsteht. Chlormagnesia (Magnesiumhypochlorit, Ramsay's oder Crouvelle's Bleichflüssigkeit), durch Zersetzen von Chlorkalk mit Bittersalz dargestellt, ist, wie die Thonerdeverbindung ein energisches Bleichmittel. Vor dem Chlorkalk hat sie bei ihrer Anwendung zum Bleichen zarterer Stoffe den Vorzug des Fehlens der Nebenwirkung einer ätzenden alkalischen Erde. Neuerdings ist Zinkhypochlorit (Varrentrapp's Bleichsalz) als kräftiges Bleichmittel empfohlen worden; man versetzt Chlorkalk mit Zinkvitriol oder mit Chlorzink, im ersteren Falle fallen Gyps und Zinkvitriol nieder und Unterchlorigsäure bleibt in Lösung, die im zweiten Falle mit Chlorcalcium gemengt ist. Auch Chlorbaryt (Baryumhypochlorit), welches mit verdünnter Schwefelsäure versetzt unter Abscheidung von Barytweiss Unterchlorigsäure (?) liefert, verdient Beachtung (vgl. J. 1885 Art. Chlor).

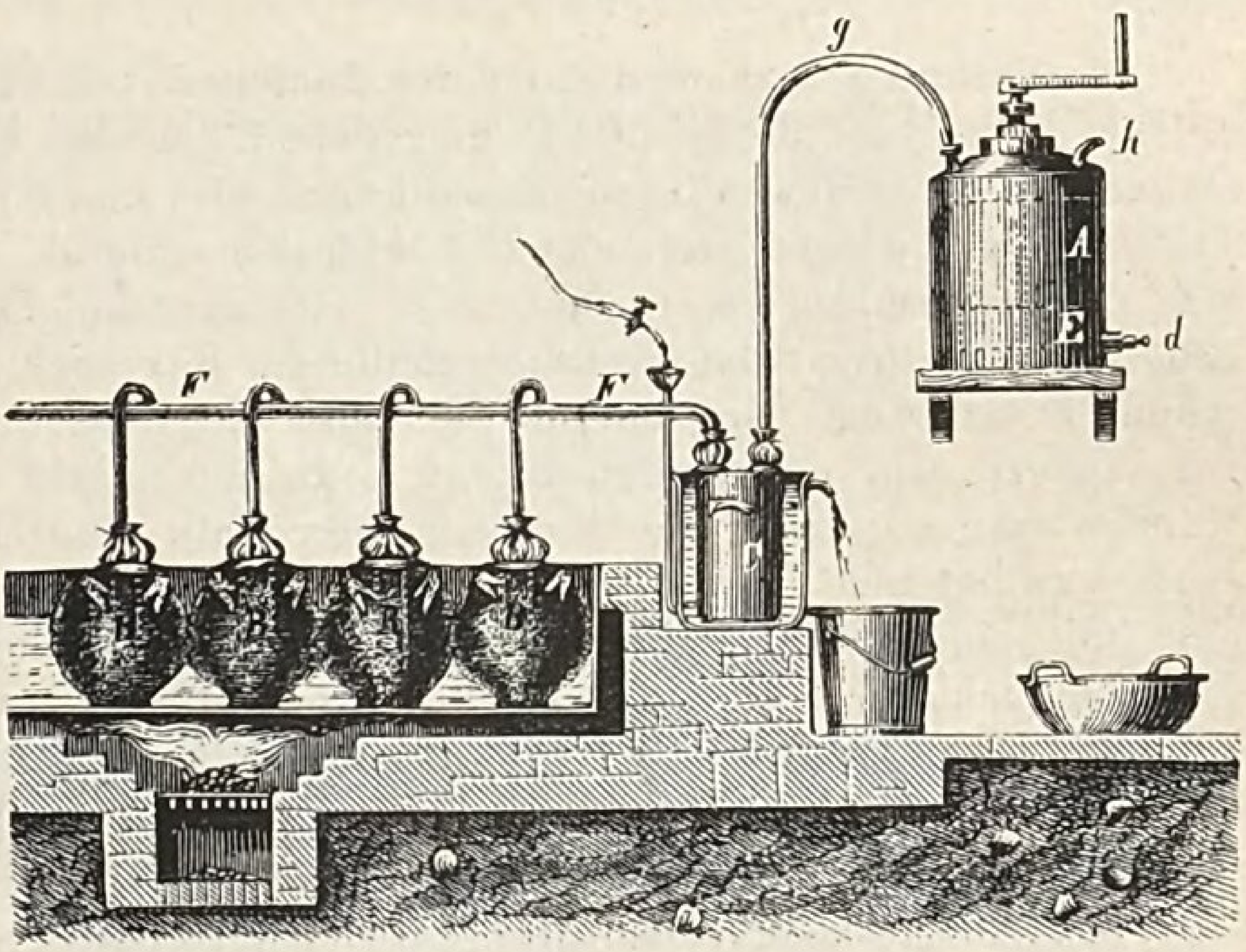
Kaliumchlorat. Das Kaliumchlorat (chlorsaures Kalium), $KClO_3$, wurde früher dargestellt, indem man Chlorgas durch eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat leitete, wobei alle Kohlensäure entwich und eine Lösung entstand, welche Kaliumchlorat und Chlorkalium enthielt. Das Kaliumchlorat krystallisirt aus der Flüssigkeit zuerst heraus. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen Chlorkalium. Die Krystalle von Kaliumchlorat werden mit kaltem Wasser abgewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt. 100 Kilogrm. Potasche geben 9 bis 10 Kilogrm. Kaliumchlorat. Gegenwärtig stellt man nach der von Graham angegebenen und von v. Liebig ver-

besserten Methode das Kaliumchlorat dar, indem man das Chlorgas auf Kalkmilch bei höherer Temperatur einwirken lässt; es entsteht Chlorcalcium und Calciumchlorat, welches letztere durch Chlorkalium zersetzt wird. Die gewöhnliche Darstellungsmethode besteht darin, dass man Chlorgas in eine Mischung auf 2 Mol. Chlorkalium und 6 Mol. Kalkhydrat, welches mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist, leitet. Aus der Lösung krystallisirt beim Eindampfen und Erkaltenlassen das Kaliumchlorat heraus, während Chlorcalcium in der Mutterlauge bleibt:

$$2KCl + 6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = 2KClO_3 + 6CaCl_2 + 6H_2O.$$

Man benutzt hierzu den Fig. 163 abgebildeten Apparat. Die Chlorentwickler *B* aus Steinzeug stehen in einem Wasser- oder Chlorcalciumbade. Durch das Bleirohr *f* geht das Chlorgas zunächst in das kühlgehaltene Bleigefäss *C*, um es von Wasserdampf und beigemengter Flüssigkeit zu befreien und dann durch *g* in das mit Blei ausgefütterte Absorptionsgefäss *A*, in welchem sich Kalkmilch befindet. *E* ist ein eiserner, mit Blei überzogener Rührer, *h* ein Rohr zum Ableiten des nicht absorbirten Gases, *d* ein Rohr zum Ablassen des Inhaltes. Die Kalkmilch kommt erwärmt auf 50 bis 60° in das Gefäss *A* oder wird darin durch eingeleiteten Dampf auf diese Temperatur erhitzt; durch die Einwirkung des Chlors steigt dann die Temperatur fast bis zum Siedepunkt. Ungeachtet der hohen Temperatur entsteht neben Calciumchlorat stets etwas Chlorkalk. Sobald das Chlor nicht mehr aufgenommen wird, lässt man die trübe Flüssigkeit in einen Behälter von Blei, oder mit Blei ausgefüttert, zur Ablagerung des Ungelösten. Die geklärte Flüssigkeit verdampft in Bleipfannen auf 25 bis 30° B., wobei der Chlorkalk vollständig in Chlorat verwandelt wird, dann setzt man das Chlorkalium, in heissem Wasser gelöst, hinzu, verdampft noch etwas und lässt krystallisiren. Der Rechnung nach ist auf $2^1/_4$ Th. angewandten Kalk 1 Th. Chlorkalium erforderlich; man pflegt indess auf 3 Th. Kalk 1 Th. Chlorkalium zu nehmen.

Fig. 163.



In England, welches die grösste Menge des im Handel vorkommenden chlorsauren Kaliums producirt, wird dasselbe nach G. Lunge in folgender Weise gewonnen. Man bedient sich zur Sättigung der Kalkmilch zweier mit einander verbundener eiserner mit Blei ausgekleideter Cylinder mit Rührvorrichtung. Unter einander und mit dem Chlorentwickler sind dieselben durch Röhren derartig verbunden, dass sich der Inhalt des einen dem Zustande der höchsten Sättigung nähert, während in dem anderen das etwa unabsorbirt gebliebene Chlor durch frische Kalkmilch aufgenommen wird. Sobald in dem ersten Apparat vollständige Sättigung erreicht ist, wird der Inhalt durch frische Kalkmilch ersetzt und der Chlorstrom gewendet, so dass er das zweite Gefäss jetzt zuerst betritt. Die gewonnene Lauge von Chlorcalcium und chlorsaurem Calcium zeigt eine rosenrothe Farbe, welche nach einigen Autoren von Uebermangansäure, nach anderen dagegen von Eisensäure herrührt, nach anderen (Crace-Calvert) auch bei Fernhaltung allen Mangans auftritt. In der That ist die erwähnte rosenrothe Farbe der Flüssigkeit auch da das Zeichen der vollständigen Sättigung, wo das verwendete Chlor ohne Anwendung von Braunstein dargestellt wird, wie bei Kuhnheim in Berlin, welcher das nach Deacon's Methode gewonnene Chlor zur Darstellung von Kaliumchlorat benutzt. Die rothe Flüssigkeit wird nach erfolgter Klärung mit Chlorkalium bis zum Vol.-Gewicht 1,28 eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die von den zuerst angeschossenen Krystallen abgelassene Mutterlauge wird abermals auf 1,35 Vol.-Gewicht eingedampft, wodurch eine zweite, wenn auch

geringere Menge Kaliumchlorat gewonnen wird. Ein Theil (etwa 12 Proc.) des vorhandenen Kaliumchlorats bleibt stets in der Mutterlauge, welche daher auf Chlor zu verarbeiten ist. Die gewonnenen Krystalle enthalten als Verunreinigungen immer noch Chlorcalcium und Eisen. Um diese zu entfernen, löst man das rohe chlorsaure Kalium in möglichst wenig heissem Wasser, gibt zu 10 Hektol. der Lösung 2,5 Kilogr. Soda und lässt, nachdem der kohlensaure Kalk und das Eisenoxyd sich abgesetzt haben, krystallisiren. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in Trockenstuben getrocknet, die grösseren direkt in den Handel gebracht, die kleineren aber zwischen Walzen gemahlen. Hierbei kommt es trotz aller angewendeten Vorsicht doch zuweilen zu Explosionen. Es würde sich daher nach Lunge empfehlen, das Salz sofort unter fortwährendem Rühren krystallisiren zu lassen, um es als feines Krystallmehl zu erhalten. Dadurch wäre jedenfalls auch eine leichtere Reinigung zu erzielen, da man die leicht löslichen Salze aus dem Krystallpulver durch einfaches Waschen mit Wasser entfernen könnte.

Auch durch Kochen einer Chlorkalklösung und Eindampfen derselben bis zur Trockne bildet sich Calciumchlorat, das durch Kaliumcarbonat oder Chlorkalium in Kaliumchlorat übergeführt wird. Alter Chlorkalk, der seine Bleichkraft zum grössten Theile schon verloren, enthält Calciumchlorat und lässt sich vortheilhaft noch zur Fabrikation von Kaliumchlorat anwenden.

Nach Muspratt wird die durch Einleiten von Chlor in Magnesiamilch erhaltene Lösung auf 35 bis 50° B. eingedampft, so dass beim Erkalten ein Theil Chlormagnesium herauskrystallisirt. Diese Lauge wird nun mit Kaliumchlorid zersetzt unter Bildung von Kaliumchlorat und Magnesiumchlorid. Durch Krystallisation scheidet sich die Hauptmasse des ersteren ab. Die zurückbleibende Mutterlauge enthält nur noch 5 bis 10 Proc. vom Gesammtgehalte des Kaliumchlorates, deren Gewinnung nicht lohnt. Diese Lauge wird nun mit Salzsäure und Wasserdampf weiter behandelt. Hierbei zersetzt sich das Kaliumchlorat in Kaliumchlorid unter Freiwerden von Chlor, welches man mit Hilfe von Magnesia oder Kalk absorbirt. Die Salzsäure im Ueberschusse enthaltende Lösung wird mit Magnesiumcarbonat neutralisirt und bildet alsdann eine mit einer sehr geringen Menge von Kaliumchlorid verunreinigte Lösung von Magnesiumchlorid. Man dampft dieselbe bis 45° B. ein und lässt sie erkalten und erstarren. Das erhaltene feste Magnesiumchlorid kann als solches dem Handel übergeben, oder auf bekannte Weise durch Erwärmen wieder in Magnesia übergeführt und zur Erzeugung von Kaliumchlorat benutzt werden.

Das Kaliumchlorat krystallisirt in perlmutterglänzenden luftbeständigen Blättchen, welche sich in 16 Th. Wasser von 15°, 8 Th. Wasser von 35° und 1,6 Th. Wasser von 100° auflösen, beim Erhitzen Sauerstoff abgeben und beim Zusammenreiben mit brennbaren Körpern auf das heftigste explodiren. 1 Kilogrm. Kaliumchlorat gibt beim starken Glühen oder beim Erhitzen mit 0,5 Kilogrm. Braunstein oder 1 Kilogrm. Eisenoxyd 391,2 Grm. oder 273,5 Liter Sauerstoff. Es findet hauptsächlich Anwendung in der Feuerwerkerei als Zusatz zur Masse der Zündhütchen und der Zündpillen der Zündnadelgewehre, als Bestandtheil des weissen oder amerikanischen Schiesspulvers und anderer explosiver Mischungen, zur Bereitung der Zündstoffe und des Kaliumpermanganates, als oxydirendes Mittel in der Zeugdruckerei; z. B. zur Erzeugung von Anilinschwarz und in neuerer Zeit in sehr grosser Menge zur Bereitung der violetten Farben aus dem Dimethylanilin. Bei der Erzeugung von Anilinschwarz setzt man den aufzudruckenden Farben einige Procente Kaliumchlorat zu und fixirt die Farbe nach dem Aufdrucken durch Hochdruckdämpfe (3 bis 4 Atm.). Bei dieser hohen Temperatur findet eine Zersetzung des Kaliumchlorates in Berührung mit der organischen Substanz statt, wodurch eine Oxydation und mitunter auch Zerstörung des Farbstoffes stattfindet. Häufig wird der Farbstoff durch diese Behandlung auch lebhafter und schöner. In den Alizarinfabriken setzt man der Schmelze (bei der Umwandlung der Anthrachinonsulfosäure in Natriumalizarat) zur Verhinderung der Reduction des Alizarins Kaliumchlorat zu.

Ueberchlorsaures Kali.

Mitunter findet auch das überchlorsaure Kalium, Kaliumperchlorat, $KClO_4$, in der Feuerwerkerei als Ersatz für das gefährliche chlorsaure Kali Anwendung. Die mit ihm dargestellten Feuerwerksätze zeigen wegen des stärkeren Sauerstoffgehaltes des Salzes grösseren Glanz und intensiveres Licht. Es entsteht durch vorsichtiges Erhitzen des chlorsauren Salzes, bis die anfangs dünnflüssige Masse teigig und zähflüssig geworden ist und lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht von dem gleichzeitig entstandenen Chlorkalium trennen.

Die Alkalimetrie.

Alkalimetrie. Die Potasche ist meist ein Gemenge von Kaliumcarbonat mit Aetzkali und anderen Kalium- oder Natriumsalzen, und die Soda, namentlich die nach Leblanc dargestellte (weniger die Ammoniaksoda) ein Gemenge von Natriumcarbonat mit fremden Salzen (hauptsächlich Sulfat und Kochsalz). In den meisten Fällen richtet sich der Werth beider Stoffe nach der Menge des in ihnen enthaltenen kohlensauren Alkalis. Seitdem man die Gewerbe auf naturgesetzliche Grundlagen zurückzuführen sich bemüht, war man daher bedacht, ein Verfahren auszumitteln, durch welches man den Gehalt der Potasche an reinem Kaliumcarbonat mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit auf eine leicht und schnell ausführbare Weise bestimmen könne. Die Chemie zeigt hierzu zwei Wege, nämlich

a) die Säuremenge zu bestimmen, welche erforderlich ist, um das Kaliumcarbonat zu neutralisiren;

b) die Quantität der Kohlensäure zu ermitteln, welche durch Zusatz einer stärkern Säure aus der Potasche ausgetrieben werden kann.

Beide Verfahren können selbstverständlich nur Anwendung finden, wenn ausser dem kohlensauren Alkali keine anderen kohlensauren Salze in der Potasche sich finden. Alle Methoden, welche den Gehalt der Potasche an Kaliumcarbonat zu ermitteln den Zweck haben, werden kalimetrische Methoden und die Gesammtheit derselben Kalimetrie (Potassometrie) genannt. Die Prüfungsmethoden der Potasche und der Soda (Sodametrie) fasst man auch häufig unter dem Namen Alkalimetrie zusammen.

Volumetrische Probe. Nach dem älteren von Descroizilles zuerst angewendeten und später von Gay-Lussac verbesserten Verfahren, ist die Menge Schwefelsäure, welche man braucht, um aus dem Kaliumcarbonat der Potasche alle Kohlensäure auszutreiben, der Maassstab, nach welchem man den Werth der Potasche bestimmt. Die Wägungen, die man sonst bei chemisch-technischen Untersuchungen anzuwenden pflegt, sind hierbei so viel als thunlich in Messungen verwandelt, weshalb diese Methode auch die volumetrische Probe oder, weil man bei ihr eine Säure von genau bestimmtem Säuregehalt *(titre)* anwenden muss, die Titrirprobe genannt wird. Die Probesäure erhält man durch Vermischen von 100 Grm. reiner Schwefelsäure von 1,842 spec. Gewicht mit 1000 Grm. (= 1000 Kubikcentimeter = 1 Liter) destillirtem Wasser. Anstatt diese Menge zu wägen, kann man auch 54,248 Kubikcentimeter der Schwefelsäure mit 1 Liter Wasser vermischen. 50 Kubikcentimeter der Probesäure sind hinreichend, um 4,807 Grm. Kali in schwefelsaures Kali zu verwandeln. Die Büretten sind die gewöhnlichen, in der Titriranalyse üblichen. Man füllt die Bürette, welche in 100 halbe Kubikcentimeter getheilt ist, bis zum Punkte 0 mit Probesäure an, darauf wägt man 4,807 Grm. Potasche ab, löst diese Mengè in siedendem Wasser und setzt zu der Lösung so lange von der Probesäure aus der Bürette, bis die Sättigung erfolgt ist. Um den Sättigungspunkt genau bestimmen zu können, wird die Lösung der Potasche mit etwas Lakmustinktur bläulich gefärbt; mit dem Zugiessen der Probesäure hört man dann erst auf, wenn die Lösung eine weinrothe Farbe angenommen hat. Aus der Zahl der verbrauchten halben Kubikcentimeter der Probesäure schliesst man dann auf den Gehalt der untersuchten Potasche. Um ganz sicher zu gehen, rechnet man von der verbrauchten Menge $^1/_2$ Grad ab. Angenommen, man hätte 60 halbe Kubikcentimeter zur Sättigung der Potasche gebraucht, so würde demzufolge die Potasche $59^1/_2$grädig sein. Wenn ausser dem Kaliumcarbonat noch Sulfurete, Sulfite und Thiosulfate in der Potasche vorhanden sind, so entstehen bei dieser Prüfungsmethode der Potasche Fehler, welche indessen bei der gewöhnlichen Potasche unberücksichtigt gelassen werden können. Aus den gefundenen Procenten Kali berechnet man die Procente Kaliumcarbonat, indem man die Kaliprocente mit 1,47 multiplicirt. Zeigt z. B. eine Potasche einen Gehalt an Kali (K_2O) von 50 Proc., so enthält sie $50 \times 1{,}47 = 73{,}5$ Proc. Kaliumcarbonat.

Probe von Mohr. Fr. Mohr hat die volumetrische Potaschenprobe wesentlich verbessert. Die frühere Bürette von Gay-Lussac hat mehrere Fehler, welche sich bei jedem Gebrauche derselben fühlbar machen. Vor allem ist es schwierig, das Instrument genau bis an 0 zu füllen; es ist ferner nicht möglich, während des Giessens die Menge der verbrauchten Flüssigkeit abzulesen. Als Normallösung verwendet Mohr die krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$

= 126; $^1/_2$ Mol. = 63), die sich zu diesem Zwecke dadurch empfiehlt, dass sie stark sauer ist und der Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf Lakmus nicht nachsteht; dass sie im trockenen Zustande unverändert bleibt, nicht zerfliesst und nicht verwittert und deshalb auf der Wage in beliebiger Menge mit grosser Genauigkeit gewogen werden kann, und dass sie in heissen und siedenden Flüssigkeiten nicht flüchtig ist. 63 Grm. der Oxalsäure (= $^1/_2$ Mol.) werden in Wasser gelöst, so dass die Lösung genau 1 Liter beträgt. Dieser sauren Probeflüssigkeit entspricht eine zweite, die aus einer Auflösung von Aetzkali (KOH) besteht. Sie ist so titrirt, dass beim Vermischen derselben mit einem gleichen Volumen der Probeoxalsäure der letzte Tropfen Kalilösung die Farbe der zugesetzten Lakmustinktur aus Roth in Blau überführt, was jedesmal durch einen einzigen Tropfen gelingt, wenn die Lösung kohlensäurefrei ist. Zu einer kalimetrischen Probe wiegt man von der geglühten und wasserfreien Potasche $^1/_{20}$ Mol. in Gramme ab, mithin 6,911 Grm. Potasche oder 5,32 Grm. Soda. Da die Probeflüssigkeit in 1000 Kubikcentimeter $^1/_2$ Mol. Oxalsäure enthält, so würden 100 Kubikcentimeter dieser Flüssigkeit genau $^1/_{20}$ Mol. des Alkalis sättigen. Man bringt die Potasche mit etwas Lakmustinktur in eine kleine Kochflasche und lässt einen Strahl Probesäure hinzu, welche die Potasche unter Aufbrausen zersetzt. Die Farbe geht aus Blau in Violet über und das Aufbrausen wird schwächer. Man bringt nun die Flüssigkeit zum Kochen und lässt noch mehr Probesäure hinzu, bis die Farbe vollkommen zwiebelroth geworden, dann lässt man noch Probesäure im Ueberschuss bis zu den nächsten vollen 5 bis 6 Kubikcentimetern hinzu. Das Alkali ist nun entschieden übersättigt; durch Kochen, Schütteln und Hineinblasen und zuletzt Aussaugen mit einer Glasröhre wird die letzte Spur Kohlensäure entfernt. Der Sättigungspunkt des Alkalis ist jetzt um 2 bis 5 Kubikcentimeter überschritten. Man füllt eine in $^1/_{10}$ Kubikcentimeter getheilte Pipette bis an den Nullpunkt mit Aetzkali und lässt dasselbe tropfenweise in die rothe Alkaliflüssigkeit fallen, indem dieselbe dabei umgeschwenkt wird. Die Farbe geht jetzt rasch aus Hellroth in Violet und dann plötzlich in klares Blau über. Man liest nun die verbrauchten Kubikcentimeter Aetzkali ab und zieht sie von den verbrauchten Kubikcentimetern Probesäure ab; der Rest gibt die Procente an reinem Kaliumcarbonat. 3,45 Grm. = $^1/_{40}$ Mol. Potasche brauchten z. B 36 Kubikcentimeter Probesäure und 3 Kubikcentimeter Probekali = 43 Kubikcentimeter Probesäure = 66 Proc. Kaliumcarbonat (da anstatt $^1/_{20}$ Mol. nur $^1/_{40}$ Mol. angewendet worden war, so mussten die Kubikcentimeter der Säure verdoppelt werden, um Procente zu erhalten). In neuerer Zeit hat man anstatt des Lakmus als alkalimetrischen (und acidimetrischen) Indicator Cyanin, Fluoresceïn und Phenolphtaleïn, ferner das O. Witt'sche Tropäolin 000 und Phenacetolin in Vorschlag gebracht (vgl. J. 1882. 324).

Probe von Fresenius und Will. Unter den kalimetrischen Verfahren, die sich auf die Ermittelung der Kohlensäuremengen gründen, welche durch Zusatz einer stärkern Säure aus der Potasche ausgetrieben werden, steht das von H. Fresenius und H. Will oben an. Der dazu angewendete Apparat ist bereits bei Gelegenheit der Braunsteinprobe (vgl. S. 152) erwähnt worden. In den Kolben *A* bringt man die abgewogene Potasche und füllt alsdann den Kolben bis zum dritten Theil mit Wasser an; *B* wird bis zur Hälfte mit gewöhnlicher Schwefelsäure angefüllt. Die Röhre *a* ist mit ihrem Ende *b* durch ein Wachskügelchen verschlossen. Die Pfropfen werden alsdann aufgesetzt und der Apparat wird gewogen. Man saugt nun aus der Röhre *d* etwas Luft und verdünnt somit die Luft im ganzen Apparate. Die Folge davon ist, dass die in *B* befindliche Schwefelsäure in der Röhre *c* in die Höhe steigt und in den Kolben *A* herüberfliesst. Die sich in *A* entwickelnde Kohlensäure kann nur durch die Schwefelsäure entweichen, wo sie alles Wasser abgibt. Wenn nach öfterem Saugen durch neues Hinzutreten von Schwefelsäure keine Kohlensäure sich mehr entwickelt, so entfernt man das Wachs vom Ende der Röhre *a* und saugt bei *d* so lange, bis alle Kohlensäure, mit welcher der Apparat noch erfüllt war, durch Luft ersetzt wird. Man lässt den Apparat erkalten, trocknet ihn ab und wägt ihn, nachdem man das Wachskügelchen wieder auf *a* gebracht hat. Da die Gewichtsverminderung nothwendig dem Gewicht der entwichenen Kohlensäure gleich sein muss, so erfährt man hierdurch die Menge der Kohlensäure und somit auch die des reinen Kaliumcarbonates, welche derselben entspricht. Es ist klar, dass vorstehendes Verfahren, je nach der Zusammensetzung der Potasche, auf geeignete Weise abgeändert werden muss. Alle Salze, welche flüchtige Säuren enthalten, müssen, wenn sie in der Potasche vorkommen, einen störenden Einfluss auf die Methode ausüben; Calciumcarbonat ist hierbei nicht in Betracht zu ziehen, da dasselbe, falls es zugegen sein sollte, durch blosses Behandeln der Probe mit Wasser getrennt werden kann. Enthält dagegen die Potasche Schwefelkalium, ein Sulfit oder ein Thiosulfat, so setzt man zu der Probe eine Messerspitze voll gelben Kaliumchromates; sowol der Schwefelwasserstoff, als auch die Schwefligsäure werden dadurch im Freiwerden zersetzt und die entstehenden Stoffe (Chromsulfat, Wasser und Schwefel) bleiben sämmtlich zurück. Enthält die Potasche ätzendes Kali, wie es bei den nordamerikanischen Potaschen der Fall ist, so würde das Verfahren einen zu geringen Kaligehalt angeben. In diesem Falle, der bei deutschen und russischen Potaschen

indessen selten eintritt, befeuchtet man die Potasche vorher mit Ammoncarbonat, trocknet und glüht sie.

Ausdruck des Handelswerthes. Da die Potasche äusserst hygroskopisch ist, so reicht es keineswegs hin, um den Handelswerth derselben richtig zu bestimmen, lediglich anzugeben, wie viel Kaliumcarbonat darin enthalten ist, sondern diese Angabe muss sich auf wasserfreie Potasche beziehen und man muss auch noch wissen, wie viel Wasser sie enthält. Um den Wassergehalt zu erfahren, erhitzt man eine gewogene Menge, z. B. 10 Grm. Potasche in einem Schälchen von Eisenblech über der Weingeist- oder Gaslampe oder über einem Kohlenfeuer so lange, bis alles Wasser ausgetrieben ist, wozu in der Regel fünf Minuten genügend sind. Der Gewichtsverlust, in Decigrammen ausgedrückt, zeigt den Wassergehalt in Procenten an. Von dieser so getrockneten Potasche werden 6,23 Grm. abgewogen und auf die angegebene Weise weiter behandelt. Da 6,29 Grm. Potasche und 4,84 Grm. Soda, wenn sie reines Carbonat wären, genau 2 Grm. Kohlensäure enthalten, so zeigen je 2 Centigramme Verlust ein Procent Carbonat an. Betrug der Gewichtsverlust des Apparates bei der Prüfung einer Potasche 1,64 (= 164 Centigramme), so enthielt diese Potasche $^{164}/_{2} = 82$ Proc. Kaliumcarbonat. Für den wissenschaftlichen Gebrauch würde es genügen, die so erhaltenen Resultate in Procenten auszudrücken und z. B. zu sagen, eine Potasche enthält in 100 Theilen

Kaliumcarbonat	82
fremde Salze	8
Wasser	10
	100

Für den commerciellen Verkehr jedoch und um den Handelswerth *(titre)* der Potasche auszudrücken, ist diese Methode unbequem, da die Potasche Wasser anzieht und mit dem Wassergehalt ihre Zusammensetzung sich ändert. H. Will und R. Fresenius haben daher eine zweckmässigere Methode angegeben, von welcher es wünschenswerth wäre, dass sie allgemein angenommen würde. Nach derselben bezieht sich die Angabe des Procentgehaltes der Potasche immer auf den wasserfreien Zustand; dieser Procentgehalt wird durch den unveränderlichen Zähler eines Bruches ausgedrückt, während man den wechselnden Wassergehalt durch einen veränderlichen Nenner bezeichnet. Angenommen, man wolle bezeichnen, dass eine Potasche im wasserfreien Zustande 60 Proc. Kaliumcarbonat enthielte, so würde man schreiben $^{60}/_{100}$; stellt man sich vor, dieselbe zöge nunmehr so viel Feuchtigkeit an, dass 100 Kilogrm. derselben 105 oder 109 wögen, so hätte man in dem ersten Falle $^{60}/_{105}$, im zweiten $^{60}/_{109}$. Es wird also nach dieser Bezeichnungsweise von dem Fabrikanten der Preis der Potasche im wasserfreien Zustande festgesetzt und der Gehalt der Waare durch einen Bruch bezeichnet in der Art, dass der Zähler den Gehalt an Kaliumcarbonat angibt, während der Nenner 100 die Abwesenheit von Wasser bezeichnet. Potasche von $^{60}/_{100}$ kostet z. B. 30 Mark. Der mit der Aufnahme von Wasser sich vergrössernde Nenner gibt alsdann dem Käufer an, wie viel von der wasserhaltigen Waare ihm für gleichen Preis geliefert werden muss. Wird aus der Potasche von $^{60}/_{100}$ durch Wasseraufnahme solche zu $^{60}/_{105}$ oder $^{60}/_{109}$, so dürfen alsdann 106 oder 109 Kilogrm. derselben gleichfalls nur 30 Mark kosten. — Den Gehalt der Soda gibt man in der Regel in Graden an. In Frankreich versteht man darunter Procente an Natriumcarbonat, in England Procente an Natriumoxyd (Aetznatron Na_2O). Da nun Natriumcarbonat in 100 Th. aus 58,6 Th. Natron und 41,4 Th. Kohlensäure besteht, so sind z. B.

80° französische Bezeichnung	=	46,9° englische Bezeichnung		
86° „ „	=	50,5° „ „		
96° „ „	=	52,8° „ „ [1])		

Die im Vorstehenden erwähnten Methoden der Potascheprüfung haben ihre grossen Mängel, weil sie die in den Potaschesorten enthaltene Soda unberücksichtigt lassen und die Qualität der Kalisalze summarisch behandeln. Und doch sind die Kalisalze für den Techniker

1) G. Lunge (Dingl. J. 232. 531) macht darauf aufmerksam, dass die im englischen Sodahandel angewendeten Grade nur ausnahmsweise wirklich die Procente von Na_2O *(„real Soda“)* angeben, da man das Mischungsgewicht des Natriumcarbonates 54 (statt 53) setzt. Chemisch reines Natriumcarbonat zeigt mithin 59,26 Proc. Na_2O statt 58,49 Proc. (d. h. 0,77 Proc. zu viel). In Lancashire geht man noch weiter und setzt einfach für 53 Na_2O 54 *„real Soda“*, also z. B. 51,6 Proc. für 50 Proc., und auch damit ist man nicht zufrieden, denn bei der Controle zeigen sich die Analysen der bekannten Liverpooler Handelschemiker Huson und Arrott, namentlich bei Aetznatron, oft 2 bis 3° zu hoch. Eine Soda von 58° (nach *Liverpool Test*) entspricht z. B. nicht etwa 99,16 Proc., wie es der Theorie nach sein sollte, sondern kaum mehr als 96 Proc. Na_2CO_3.

von sehr verschiedenem Werth; das Kaliumcarbonat ist mehr werth als das Chlorkalium, letzteres wieder weniger als das Kaliumsulfat. Es bleibt somit nichts übrig, als bei Werthermittelung von Potaschen vollständige Analysen auszuführen. (Vgl. J. 1884. 328.)

Ammoniak und Ammoniaksalze.

Allgemeines über Ammoniak. Die grösste Menge des Ammoniaks und der Ammoniaksalze, welche in der Technik Verwendung finden, wird gewonnen durch trockne Destillation der Steinkohlen; verhältnissmässig geringe Mengen Ammoniak erhält man als Nebenprodukt der Knochenkohle- und der Blutlaugensalzfabriken, ferner aus gefaultem Harne und Cloakenwässern, als Nebenprodukt in der Rübenzuckerfabrikation und bei der Verarbeitung der Melassenschlempe und durch Einwirkung von überhitzten Wasserdämpfen auf gewisse Cyanverbindungen. Die von der Technik benutzten oder dafür vorgeschlagenen Quellen des Ammoniaks sind:

α) Anorganische Quellen.

1) das natürliche kohlensaure Ammoniak,
2) die Herstellung von Ammoniaksalzen bei der Borsäuregewinnung,
3) der vulkanische Salmiak,
4) Ammoniak aus der Salpetersäure beim Reinigen von Aetznatron,
5) „ „ dem Stickoxyd und der Salpetrigsäure,
6) „ „ dem Stickstoff der Luft, bez. Cyanverbindungen;

β) Organische Quellen.

7) die Steinkohle liefert Ammoniak
 a) bei der trocknen Destillation behufs der Leuchtgasbereitung,
 b) bei deren Ueberführung in Koks,
 c) bei ihrer Verbrennung z. B. beim Hochofenprocess,
8) Ammoniak aus gefaultem Harn und Cloakenwasser,
9) „ durch Destillation der Knochen und anderer Thiersubstanzen,
10) „ aus dem Tankwasser der Schweineschlächtereien Chicagos,
11) „ aus Rübensaft und Melassenschlempe [1].

Salmiakgeist. Das Ammoniak, NH_3, besteht aus 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff, welche sich zu 2 Vol. Ammoniakgas verdichtet haben, ist ein farbloses Gas, besitzt den bekannten durchdringenden Geruch und ätzenden alkalischen Geschmack. Wasser absorbirt bei + 15° das 727-, bei 0° das 1050fache seines Volumens an Ammoniakgas und die so erhaltene Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist, Ammonhydroxyd) hat das Vol.-Gewicht von 0,824 (= 31,3 Proc. NH_3). Für den technischen und pharmaceutischen Gebrauch ist aber eine geringhaltigere Flüssigkeit zweckmässiger und haltbarer und man stellt fast durchgängig Salmiakgeist von 0,960 Vol.-Gewicht (= 9,75 Proc. NH_3) dar. Folgende Tabelle gibt den Zusammenhang des Vol.-Gewichtes des Salmiakgeistes mit seinem Gehalte, nach Carius, an Ammoniak an:

Spec. Gew. bei 14°	Proc. NH_3	Spec. Gew. bei 14°	Proc. NH_3	Spec. Gew. bei 14°	Proc. NH_3	Spec. Gew. bei 14°	Proc. NH_3	Spec. Gew. bei 14°	Proc. NH_3	Spec. Gew. bei 14°	Proc. NH_3
0,8844	36,0	0,8976	30,0	0,9133	24,0	0,9314	18,0	0,9520	12,0	0,9749	6,0
0,8864	35,0	0,9001	29,0	0,9162	23,0	0,9347	17,0	0,9556	11,0	0,9790	5,0
0,8885	34,0	0,9026	28,0	0,9191	22,0	0,9380	16,0	0,9593	10,0	0,9831	4,0
0,8907	33,0	0,9052	27,0	0,9221	21,0	0,9414	15,0	0,9631	9,0	0,9873	3,0
0,8929	32,0	0,9078	26,0	0,9251	20,0	0,9449	14,0	0,9670	8,0	0,9915	2,0
0,8953	31,0	0,9106	25,0	0,9283	19,0	0,9484	13,0	0,9709	7,0	0,9959	1,0

Fast dieselben Werthe fand Smith (J 1883. 288).

1) Ob die von H. Grouven (J. 1881. 196; 1882. 283) vorgeschlagene Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus dem Stickstoffe der Bruch- und Grünlandmoore Bedeutung erlangen wird, sei dahingestellt.

Auch in Alkohol ist das Ammoniakgas in reichlicher Menge löslich. Der Salmiakgeist findet zahlreiche technische Anwendungen, so z. B. zum Ausziehen der Orseillefarbstoffe aus den Flechten, der Cochenille, als Beizezusatz in der Schnupftabakfabrikation, zum Reinigen des Leuchtgases von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, zum Verseifen der Fette und Oele, nach dem Vorschlage von Gélis zur Fabrikation des Blutlaugensalzes mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff, zum Auflösen des Silbers (Chlorsilbers) aus den Erzen, in den Bleichereien, in den Lack- und Farbenfabriken, zur Gewinnung des Indigo's [1]) u. dgl. Von grosser Bedeutung ist die Verwendung des Ammoniaks zur Fabrikation der Ammoniak-Soda (S. 242) und zur künstlichen Eiserzeugung.

Darstellung der Ammoniaklösung. Die Ammoniakflüssigkeit, sog. Salmiakgeist, wird dargestellt, indem man Salmiak oder Ammonsulfat in der Wärme durch Aetzkalk zersetzt: $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$, und das sich entwickelnde Ammoniakgas von kaltem Wasser verschlucken lässt. In der Praxis wird der Kalk immer im Ueberschuss angewendet, so dass gleiche Theile Ammoniaksalz und Kalk genommen werden. Bei gewissen technisch-chemischen Operationen entweicht Ammoniakgas in grosser Menge, so z. B. bei der Bereitung von Ammoncarbonat durch Sublimation eines Gemenges von Salmiak und Kreide, wobei auf 100 Th. des erhaltenen Ammoncarbonates gegen 14 Th. Ammoniakgas frei werden, die von Wasser aufgefangen und auf Salmiakgeist benutzt werden können. Neuerdings wird die Ammoniakflüssigkeit meist direkt aus dem Gaswasser destillirt.

Anorganische Ammoniakquellen. Bevor die Darstellung der Ammoniaksalze aus Knochen, Steinkohlen und Harn geschildert werden wird, seien in der Kürze I. die anorganischen Quellen des Ammoniaks erwähnt.

1) Das natürliche kohlensaure Ammoniak findet sich in grosser Menge in den Guanolagern von Peru, Bolivia, Chili und der Westküste von Patagonien. Nach Deutschland kam es als Handelsartikel zuerst i. J. 1848. Die Analyse einer Probe ergab 20,44 Ammoniak, 54,35 Kohlensäure, 21,54 Wasser und 21,54 unlösliche Theile, wonach es Ammonbicarbonat $(NH_4)HCO_3$ ist.

2) Die Gewinnung von natürlichem Ammonsulfat als Nebenprodukt der Borsäurefabrikation in Toskana hat seit einer Reihe von Jahren grossen Umfang angenommen. Die Suffioni enthalten nämlich ausser der Borsäure die Sulfate von Kali, Natron, Ammoniak, Rubidion u. s. w. Wie gross die Menge dieser Substanzen ist, erhellt aus einem in Travale angestellten Versuche. Vier Suffioni ergaben innerhalb 24 Stunden nicht weniger als 5000 Kilogrm. Salz, bestehend aus 150 Kilogrm. Borsäure, 1500 Kilogrm. Ammonsulfat, 1750 Kilogrm. Bittersalz, 750 Kilogrm. Eisen- und Manganvitriol. Das Ammoniak ist wahrscheinlich ein Produkt der stickstoffhaltigen organischen Körper, die in reichlicher Menge in den Gebirgen Toskana's vorkommen. Das Erdreich in der Umgebung der Lagunen enthält Ammonsulfat in grosser Menge.

3) Die Ammoniaksalze vulkanischen Ursprungs haben für die Technik wenig Interesse. Ammonsulfat findet sich als Mascagnin als Sublimat am Vesuv und Aetna. Ebenso auch Salmiak, welcher häufiger und zuweilen in grosser Menge vorkommt; so fand er sich z. B. auf dem Aetna in den Jahren 1635 und 1669 in solcher Menge, dass er eingesammelt und nach den Städten Catania und Messina zum Verkauf gebracht werden konnte. Der Lavastrom von 1832 setzte so viel Salmiak ab, dass der Führer des Geologen Elie de Beaumont's durch das Einsammeln desselben seinen Lebensunterhalt gewinnen konnte.

4) Bei zahlreichen anorganisch-chemischen Processen bildet sich Ammoniak, bei nur wenigen jedoch in solcher Menge, dass dessen Gewinnung vortheilhaft erscheint. Dies ist z. B. der Fall bei der Bereitung von Aetznatron (vergl. S. 248) und dem Reinigen desselben durch Natriumnitrat.

5) Auch als Nebenprodukt der Schwefelsäurefabrikation hat man Ammoniak zu gewinnen gesucht, indem man die entweichenden Salpetrig-Dämpfe in Ammoniak umwandelt. Nach W. Neath leitet man diese Dämpfe mit Wasserdampf gemischt durch eine bis zur Rothglühhitze erhitzte Retorte, die mit Holzkohlenstückchen angefüllt ist. Es ist nicht wahrscheinlich, dass vorstehendes Verfahren mit Erfolg zur Verdichtung und Verwerthung der aus der Blei-

1) Auf Java wird (auf Vorschlag J. Sasser's hin) der gährenden Masse statt des Kalkes Ammoniak zugefügt, wodurch der Farbstoff reiner ausfällt.

kammer entweichenden Dämpfe wird Anwendung finden können, da die Absorption der salpetrigen Dämpfe durch Schwefelsäure und die Denitrification der entstandenen Nitrose im Gloverthurme nichts zu wünschen übrig lässt.

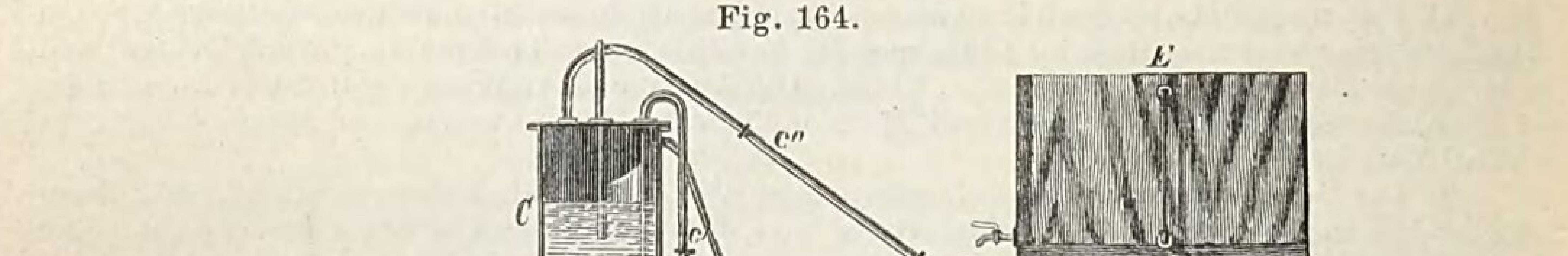
6) Vielfache Versuche, den Stickstoff der Luft in Ammoniak überzuführen [1]), haben bisher zu keinem praktischen Ergebniss geführt.

Organische Ammoniakquellen. Von grösserer Tragweite als die anorganischen Bildungsweisen des Ammoniaks sind II. die organischen Quellen, unter welchen 7) die Steinkohle oben an steht. Die Steinkohle gibt ihren Stickstoff, welcher im Durchschnitte 0,75 Proc. vom Gewicht der lufttrocknen Kohle ausmacht, als Ammoniak ab, namentlich bei der Herstellung von Leuchtgas (s. d.) von Koks (s. d.) und wird hierbei als sog. Gaswasser gewonnen.

Der Gehalt des Gaswassers an Ammoniak hängt selbstverständlich ab von dem Feuchtigkeitsgrade der Gaskohlen, dem Stickstoffgehalte derselben und der bei der Destillation eingehaltenen Temperatur. Je höher letztere ist und je länger dieselbe einwirkt, desto mehr wird der Stickstoff der Steinkohle als Ammoniak auftreten, während er ausserdem zum Theil als Anilin, Chinolin, Lepidin u. s. w., zum Theil auch als Cyan auftritt. Das Ammoniak des Gaswassers lässt sich auf verschiedene Weise gewinnen. Dort, wo man Absatzquellen für unreinen Salmiak (oder Ammonsulfat) und billiges Brennmaterial hat, kann man das Gaswasser direkt mit Salzsäure neutralisiren und die Flüssigkeit dann verdampfen. Ein solches Verfahren findet z. B. in einer Sslmiakfabrik zu Liverpool statt. Dort, wo man chlornatriumhaltige Steinkohlen vergast, ist das Ammoniak in der Hydraulik zum Theil als Salmiak vorhanden, der dann gewonnen werden kann. In den meisten Fällen wird das Gaswasser einer Dampfdestillation unterworfen.

Mallet's Apparat. Der Apparat Mallet's, der in mehreren grösseren Gasfabriken angewendet wird und Fig. 164 im Durchschnitte dargestellt ist, gründet sich darauf, dass Wasserdampf in grosse mit Gaswasser angefüllte Gefässe geleitet wird, aus denen er das reine oder kohlensaure

Fig. 164.



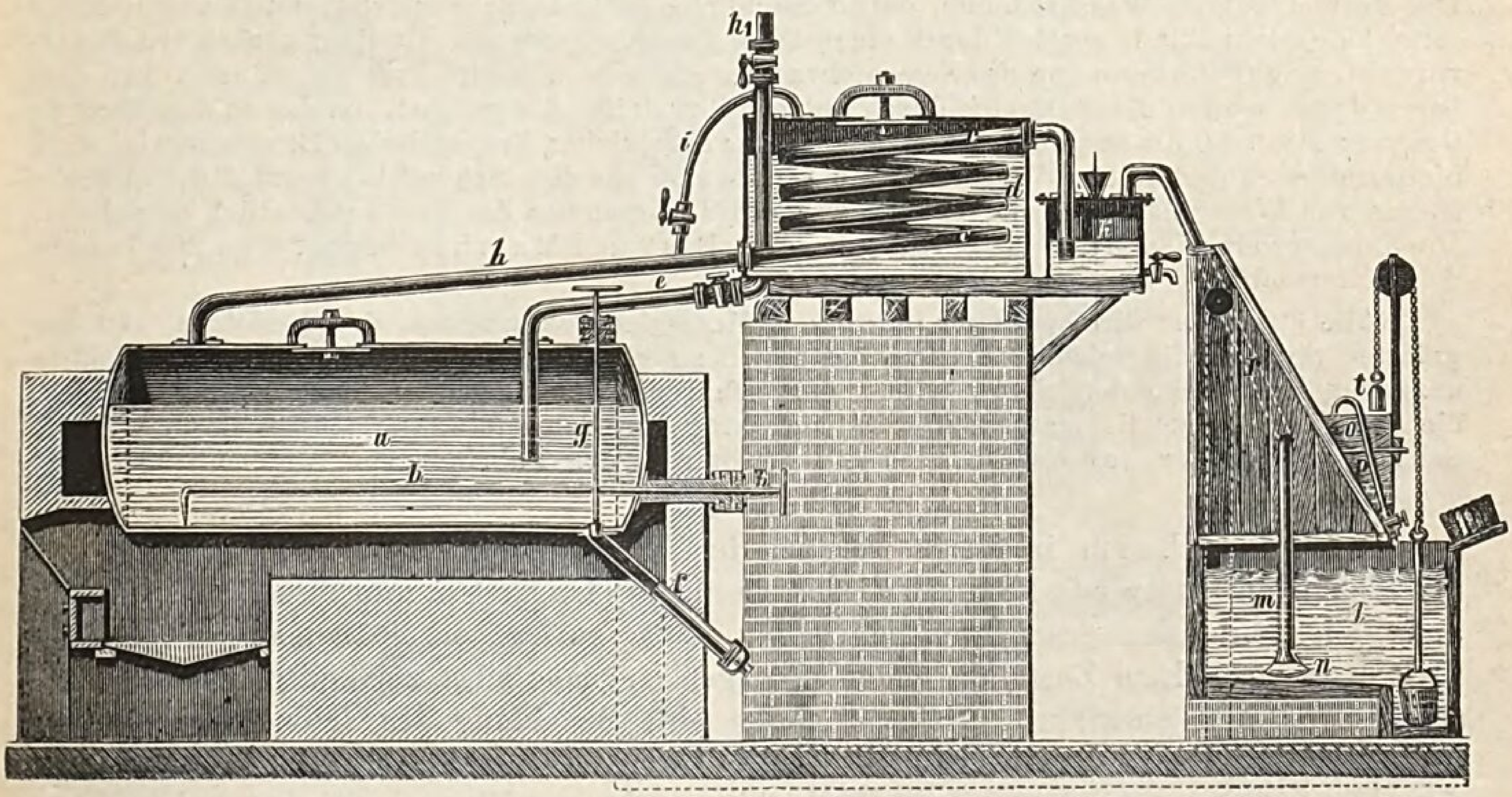
Ammon, je nachdem man vorher Kalk zusetzt oder nicht, austreibt, welches in eine saure Flüssigkeit gelangt, wodurch es in schwefelsaures Ammoniak übergeführt wird. Er besteht aus zwei

1) J. 1880. 359; 1881. 192; 1882. 288; 1883. 284; 1884. 323.

(oder drei) staffelförmig über einander stehenden Kesseln *A* und *B* aus starkem Eisenblech. *A* steht direkt über der Feuerung und ist am Deckel mit einem Bleirohr *c* versehen, welches in die Flüssigkeit des zweiten eingemauerten Kessels *B* taucht, welcher nach und nach erwärmt wird. Jeder Kessel ist mit einem Mannloch *b* und *e* und mit einem Rührapparat *a* und *a'* versehen. Die beiden Kessel *A* und *B* stehen unter sich ausser durch das Rohr *c* auch noch durch das Rohr *d* in Verbindung, durch welches das erschöpfte Gaswasser aus *B* nach *A* gelangen kann, um aus *A* durch ein mit Hahn versehenes Rohr (in der Zeichnung nicht sichtbar) abzufliessen. Die beiden Kessel werden mit Gaswasser unter Zusatz von Kalkmilch angefüllt. Es wird das Ammoniak frei und es bilden sich Calciumcarbonat und Schwefelcalcium, welche nach dem Austreiben des Ammoniaks in dem Wasser zurückbleiben. Die zu behandelnden Gaswässer gelangen schon vorgewärmt mittels des Rohres *h* aus dem Kühlapparat *D* in die beiden Kessel. Der Kühlapparat *D* wird durch die Trichterröhre *g* aus dem Reservoir *E* gespeist. Das aus dem Kessel *A* sich entwickelnde Ammoniakgas geht nebst einem Dampfstrom in den Kessel *B*, erwärmt das daselbst befindliche Gaswasser und treibt das Ammoniak aus demselben aus. Das Gas geht aus *B* durch das Rohr *c'* in den Waschapparat und von da in den Kühlapparat *D*, in welchem mit Gaswasser gekühlt wird, und zuletzt in den Kühlapparat *F*, den man mit gewöhnlichem Wasser kühlt. Das in beiden Kühlapparaten condensirte Wasser und das Ammoniakgas gelangen in das Gefäss *G*, aus welchem die Pumpe *R* die Flüssigkeit in das Waschgefäss *C* führt, aus welchem es von Zeit zu Zeit in den Kessel *B* abgelassen wird, um das Ammoniak ein zweites Mal auszutreiben. Das nicht verdichtete Ammoniakgas geht aus dem Gefässe *G* in einen Woulf'schen Apparat. Die erste Flasche *H* enthält Olivenöl, welches die dem Ammoniak beigemengten Kohlenwasserstoffe zurückhalten soll, die Flasche *I* Natronlauge, um das Gas von allen fremden Körpern zu befreien, die letzte Flasche endlich ist zur Hälfte mit reinem Wasser angefüllt. Aus dieser letzten Waschflasche geht das Ammoniakgas in ein grosses, mit Blei ausgefüttertes Gefäss *L*, welches verdünnte Schwefelsäure, wenn man Ammonsulfat darstellen will, oder Wasser enthält, wenn man Salmiakgeist darzustellen beabsichtigt. Das Gefäss *L* wird mit kaltem Wasser gekühlt und ist mit einer Trichterröhre *i* zum Einfüllen der Säure und mit einem Rohre versehen, welches das nicht absorbirte Gas in das mit Wasser gefüllte Gefäss *M* führt. Der Inhalt des Sättigungsgefässes *L* wird nach geschehener Neutralisation zum Krystallisiren verdampft.

Lunge's Apparat. Bei dem Apparate von G. Lunge setzt sich das Gasrohr *h* (Fig. 165) vom Destillirkessel *a* in die Schlange *c* fort, die in dem mit Ammoniakwasser gefüllten Gefässe *d* aus

Fig. 165.



Eisenblech liegt. Das Rohr *e* mit Hahn gestattet es, den Inhalt von *d* nach *a* fliessen zu lassen, wenn dieses nach Beendigung der Arbeit entleert worden ist. Das Ablassrohr *f* ist so angebracht, dass es nicht leicht durch den Kalk verstopft und ohne Schwierigkeit gereinigt werden kann. Das Kegel- oder Kugelventil *g* verschliesst während der Arbeit das Ablassrohr *f*. Der rechen-

förmige Rührer *b* dient dazu, um den Kalk nicht am Boden anbrennen zu lassen und ihn vor dem Ablassen aufzurühren. Der Hahn des Verbindungsrohrs *i* wird geöffnet, wenn die Flüssigkeit in *d* zu heiss wird und Dämpfe entbindet; diese gehen dann durch *i* nach *h* und *c*, gemeinschaftlich mit den Dämpfen aus dem Kessel *a*. Sie gehen weiter nach dem Waschgefässe *k*, welches man mit Kalkmilch füllen kann; auch könnte man es z. B. mit Holzkohle beschicken, man müsste dann nur statt des Fülltrichters eine weitere Oeffnung anbringen. Dann gehen die Dämpfe in das Absorptionsgefäss *l*, welches aus Holz, mit Blei ausgelegt, besteht. Das Blei darf nicht gelöthet, sondern muss mit der Knallgasflamme zusammengeblasen sein. Das Gas tritt durch das unten trichterförmig erweiterte Bleirohr *m* ein; unter diesem steht eine Bleischale. *o* ist ein kleineres, oben offenes Gefäss von Holz mit Bleiverkleidung, in welches man die Säureballons ausleert; die Säure fliesst dann durch den mit Thonhahn versehenen Heber *p* in das Saturationsgefäss *l* ab, indem man ihre Menge so regelt, dass die Flüssigkeit nur immer eben sauer bleibt. Die entweichenden Dämpfe werden in der Haube *r* aufgefangen und durch ein weites (punktirt angegebenes) Rohr in den nächsten Schornsteinzug, am besten aber noch durch ein brennendes Feuer geführt. Man kann auch den Zugkanal von dem Kanal *a* her unter dem Boden von *l* her führen, welcher dann natürlich nicht eine Unterlage von Holz, sondern von Eisen haben muss; aber dies ist kaum nöthig, da schon ohnehin eine äusserst reichliche Ausscheidung von Salz in *l* stattfindet. Man zieht dasselbe von der offenen Vorderseite (rechts) aus auf dem geneigten Boden nach der Vertiefung *s* hin, in welcher ein durchlöcherter Bleieimer steht; wenn dieser voll von Salz ist, zieht man ihn vermittels der abgebildeten Kette und Rolle in die Höhe, was durch Hülfe des Gegengewichtes *t* ohne alle Mühe geschehen kann, lässt ihn einige Augenblicke abtropfen und entleert ihn dann in den Weidenkorb *u*, von welchen mehrere an der Seitenwand das Gefäss *l* entlang stehen. In der Fabrik von van der Elst und Matthes in Amsterdam wird das Gaswasser der meisten holländischen Gasfabriken in folgender Weise auf Ammoniumsulfat verarbeitet. Das Wasser wird aus eisernen Destillirgefässen, welche 35 bis 50 Hektoliter Flüssigkeit fassen, durch gespannten Dampf destillirt, welcher von fünf Dampfkesseln von je 30 Pferdekräften geliefert wird. Die Destillirkessel stehen in gleicher Höhe und bilden jedesmal paarweise einen Apparat, aus welchem man, da die Kessel durch Wechselhähne in Verbindung stehen, alternirend destilliren kann. Die flüchtigen Ammoniakverbindungen werden zunächst ohne Kalkzusatz destillirt, alsdann wird die zur Zersetzung der fixen Ammoniaksalze nöthige Menge Kalkmilch durch Dampfdruck eingeführt. Die Destillationsprodukte gelangen erst in einen Sammelapparat, und von hier, durch fünfzöllige Ventilhähne abwechselnd in grosse Schwefelsäurerecipienten, in welchen das Ammoniak ohne den geringsten Verlust absorbirt wird. Die überschüssigen Wasserdämpfe, denen reichliche Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure beigemengt sind, werden durch einen besonderen Schornstein mit einer geeigneten Feuervorrichtung zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs an den Recipienten abgeführt. Auf dem Wege dahin werden diese Dämpfe durch lange Röhrenleitungen geführt, um das zu destillirende Gaswasser auf 50 bis 60° vorzuwärmen. Ausser erheblicher Ersparniss an Brennmaterial wird hierdurch noch der weitere Vortheil erreicht, dass sich aus dem Schwefelwasserstoff die grössere Menge von Wasserdampf niederschlägt, was die Verbrennung des Gases wesentlich erleichtert. Die Jahresproduktion der Fabrik von van der Elst und Matthes beträgt etwa 200 Tonnen Ammoniumsulfat.

Alle Fabriken, die Gaswasser in grossem Maassstabe verarbeiten, sind genöthigt, mit der grössten Sorgfalt die schädlichen Ausdünstungen zu überwachen, welche mit dieser Industrie unzertrennlich verbunden sind. Nicht nur erfahren, wenn geeignete Vorrichtungen fehlen, die Anwohner durch die massenhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff eine empfindliche Schädigung, sondern es werden auch die Arbeiter in den Fabriken von Augenentzündungen heimgesucht.

Nach Kunheim in Berlin ist bei der Verarbeitung des Gaswassers der Gehalt an Schwefelammonium besonders lästig. Um nun dieses zu entfernen und gleichzeitig den gesammten Schwefel nutzbar zu machen, lässt man auf das rohe Gaswasser in kaltem Zustande einen kräftigen und möglichst zertheilten Strom atmosphärischer Luft einwirken. Hierbei findet eine Scheidung des Schwefelammoniums in Schwefelwasserstoff und Ammoniak statt. Der übergehende Schwefelwasserstoff mit dem Ueberschusse von Luft wird durch fein zertheiltes Eisenoxydhydrat geleitet und dabei der Schwefelwasserstoff absorbirt. Es ist gleichgültig, ob man ein natürliches Eisenoxydhydrat oder ein künstlich gefälltes oder selbst andere Hydrate von Metalloxyden anwendet. Das Eisenoxydhydrat wird zu diesem Zwecke in einer verdünnten Lösung von Erdalkalien suspendirt.

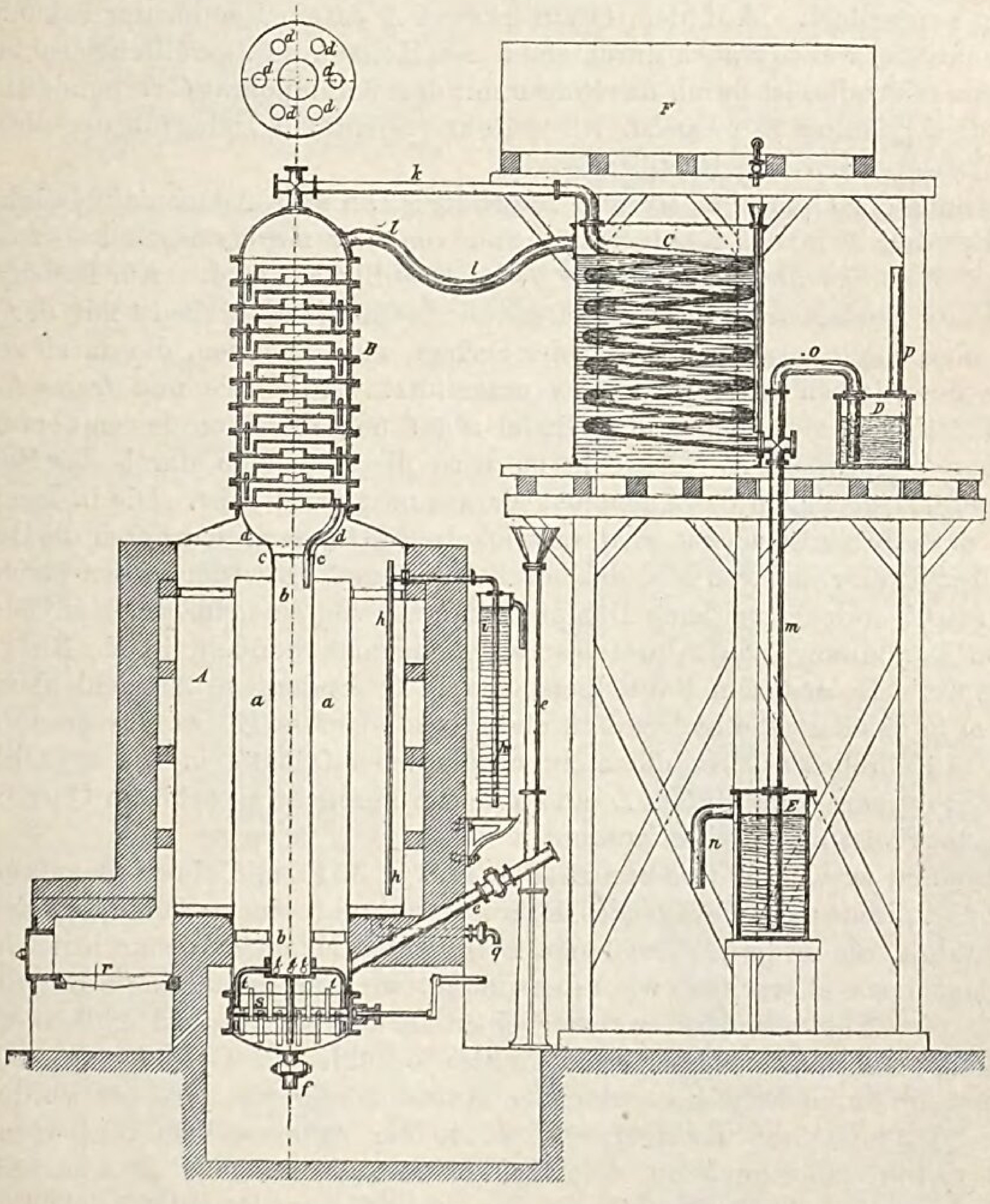
Apparat von Solvay.

Der vor einigen Jahren von E. Solvay (J. 1877. 371) empfohlene Apparat für die Destillation des Gaswassers ist horizontal construirt und wird direkt geheizt. Er hat den Vorzug vor ähnlichen Apparaten, dass eine fortwährende Bewegung der ganzen Flüssigkeitsmasse veranlasst wird, indem die eigenen Dämpfe der Destillation durch die Flüssigkeit hindurchgedrängt werden.

Von den neuen Destillationsapparaten[1]) sind besonders folgende bemerkenswerth.

Der Apparat von H. Grüneberg besteht aus einem Destillirkessel *A* (Fig. 166 u. 167), einem Rectificator *B*, einem Kühlapparat *C*, verbunden mit einem Absorptionsgefäss *D* und einer hydraulischen Absperrung *E*. Der aufrechtstehende cylindrische Destillir-

Fig. 166 und 167.



kessel *A* hat eine concentrische innere Abtheilung *a*, welche den unteren Boden des Kessels durchbricht und sich unterhalb desselben fortsetzt; sie ist mit einem gewölbten

1) J. 1880. 357; 1881. 193 und 196; 1882. 278; 1883. 278; 1884. 309.

Boden geschlossen und letzterer mit einem Ablasshahn *f* versehen, welcher zum Entfernen der Unreinigkeiten des durch das Rohr *e* in den Cylinder *a* eingeführten Kalkes, sowie zum Ablassen des in demselben gebildeten Gypses dient. In der Abtheilung *a* hängt concentrisch das Rohr *b* bis hinunter zu dem cylindrischen Ansatz derselben. Dieses Rohr *b* ist unten geschlossen und mit Abflussröhrchen *t* versehen, oben dagegen mittels eines bei *d* durch eine Reihe von Oeffnungen durchbrochenen Kragens *e* mit dem Hauptkessel *A* verbunden. In dem genannten cylindrischen Ansatze befindet sich ein kleiner Rührapparat *s*, bestimmt, den durch das Rohr *e* eingeführten Kalk in innige Berührung mit der durch die Röhrchen *t* aus dem inneren Rohr *b* herabkommenden, von flüchtigen Ammoniakverbindungen befreiten Flüssigkeit zu bringen. Der Kessel *A* hat ein Abflussrohr *h*, welches ausserhalb des Apparates in dem cylindrischen Gefäss *i* hydraulisch abgesperrt ist, und ausserdem einen Ablasshahn *q*, welcher seine vollständige Entleerung ermöglicht. Auf dem Destillirkessel *A* ist ein Rectificator bekannter Construction befestigt, welcher auch durch einen mit Koks o. dgl. gefüllten Scrubber ersetzt werden kann; derselbe ist durch das Rohr *k* mit dem Kühlapparat *C* verbunden; letzterer wird aus dem Behälter *R* gespeist. Das Rohr *l* dient zur Ueberführung des in *C* erwärmten Wassers nach dem Rectificator.

Der Gang der Operation ist nun folgender: Die rohe Ammoniakflüssigkeit fliesst aus dem Behälter *F* in das Kühlgefäss *C* und von hier mittels des Rohres *l* durch den Rectificator *B* in das absteigende Rohr *b* des Destillirkessels *A*. Am Boden des Einsatzes *a* dieses Kessels trifft sie herabfliessend durch die Röhrchen *t* mit der dort befindlichen Kalkmilch zusammen, wird hier zerlegt, eine Reaction, die durch zeitweilige Bewegung des kleinen Rührapparates *s* unterstützt wird. Die nun freies Ammoniak haltende Flüssigkeit steigt in dem Cylinder *a* auf und fliesst an dessen oberem Rande über in den Hauptkessel *A*. Aus diesem wird dieselbe dann durch das Rohr *h* am Boden abgeführt, nachdem das Ammoniak daraus ausgetrieben ist. Die in dem Kessel *A*, welcher vom Roste *r* aus geheizt wird, entwickelten Dämpfe treten durch die Oeffnungen *d* in den Rectificator und von hier aus durch das Rohr *k* entweder in den beschriebenen Kühlapparat *C*, welcher zugleich Dämpfe und Gase von einander scheidet, oder, wenn es sich um Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak handelt, in ein Bleigefäss mit Schwefelsäure. In ersterem Falle fliesst die in *C* condensirte Ammoniaklauge durch das Rohr *m* in das dasselbe hydraulisch absperrende Gefäss *E*, woraus sie durch *n* abfliesst. Das Röhrchen *o* leitet die nicht condensirten Dämpfe in das ausgebleite und mit Schwefelsäure gefüllte Gefäss *D*, aus welchem die nicht absorbirten Gase durch das Rohr *p* in die Feuerung geleitet werden.

Neuerdings wurde die Colonne *B* (Fig. 168 S. 331) mit einem Regulator *R* versehen. Es ist dieses ein aufsteigendes Rohr, welches mit einem Kühlcylinder umgeben ist und gestattet, die in die Kühlschlange *D* tretenden Dämpfe so concentrirt bezieh. so reich an Ammoniak abzuleiten, wie es gewünscht wird, durch alleinige Regulirung der Temperatur des Kühlcylinders, welcher einen dauernden Zu- und Abfluss von Kühlwasser erhält. Je stärker dieser Zufluss, also je kühler der Cylinder *R*, desto reichhaltiger sind die durch Rohr *k* austretenden Ammoniakdämpfe. Ferner wurde, um die schädliche Abkühlung des Kalkgefässes, sowie der zu demselben führenden Dampfröhren zu verhüten und auch um dem Kalkgefäss selbst mehr Wärme zuzuführen, als früher geschah, das Kalkgefäss *C* mit dem eigentlichen Destillirkessel *A* vereinigt, auch die Dampfrohre *f* innerhalb der Räume *A* und *C* hinaufgeführt. Dies geschieht um die betreffenden Theile des Apparates möglichst heiss zu erhalten und hierdurch die Operation zu beschleunigen, sowie um heisse Dämpfe in die Säure zu leiten und dadurch jedes weitere Abdampfen der Salzlauge zu verhüten. Eine leichte Entfernung der Ansätze von kohlensaurem Kalk, welche im Laufe der Zeit

sich bilden können, ist durch Oeffnung der das Rohr *f* schliessenden Scheibe *y* ermöglicht.

Kunath gibt folgende Betriebsresultate der Ammoniakgewinnung aus Gaswasser auf der Gasanstalt in Danzig. Hierzu wurde in einem vorhandenen Schuppen ein Grüneberg'scher Destillationsapparat nebst Säurekasten u. dgl. zur Erzeugung von schwefelsaurem Salz aufgestellt und der dazu gehörige Schornstein erbaut. Die ganze Anlage einschliesslich des Schuppenausbaues hat rund 8000 Mark gekostet, und der Betrieb hat nach Jahresfrist folgendes Resultat geliefert.

Einnahme.	Mark
57508,5 Kilogrm. Salz	22315,82
Ausgabe.	
Zinsen von 8000 Mark 5 Proc.	400,00
Amortisation von 8000 Mark in 10 Jahren	400,00
59748,5 Kilogrm. Schwefelsäure (1/2 zu 50°, 1/2 zu 60°)	5468,63
11000 Kilogrm. Kalk	427,00
7537,5 Kilogrm. Koks	150,75
191 Hektoliter Breeze	57,30
117 Hektoliter Koksgrus	5,85
Löhne, Verpackung u. dgl.	1173,34
Reparatur eines Bleikastens	8,00
Summe der Ausgabe	8090,87

Somit ergab sich ein Gewinn von 14224,95 Mark. Für jede Tonne vergaster Kohle wurden 6,24 Kilogrm. fertiges Salz erhalten.

Der namentlich für kleinere Gasanstalten bestimmte Apparat von J. Gareis enthält in den beiden Behältern *A* und *C* (Fig. 169) die abzudestillirende Flüssigkeit,

Fig. 168.

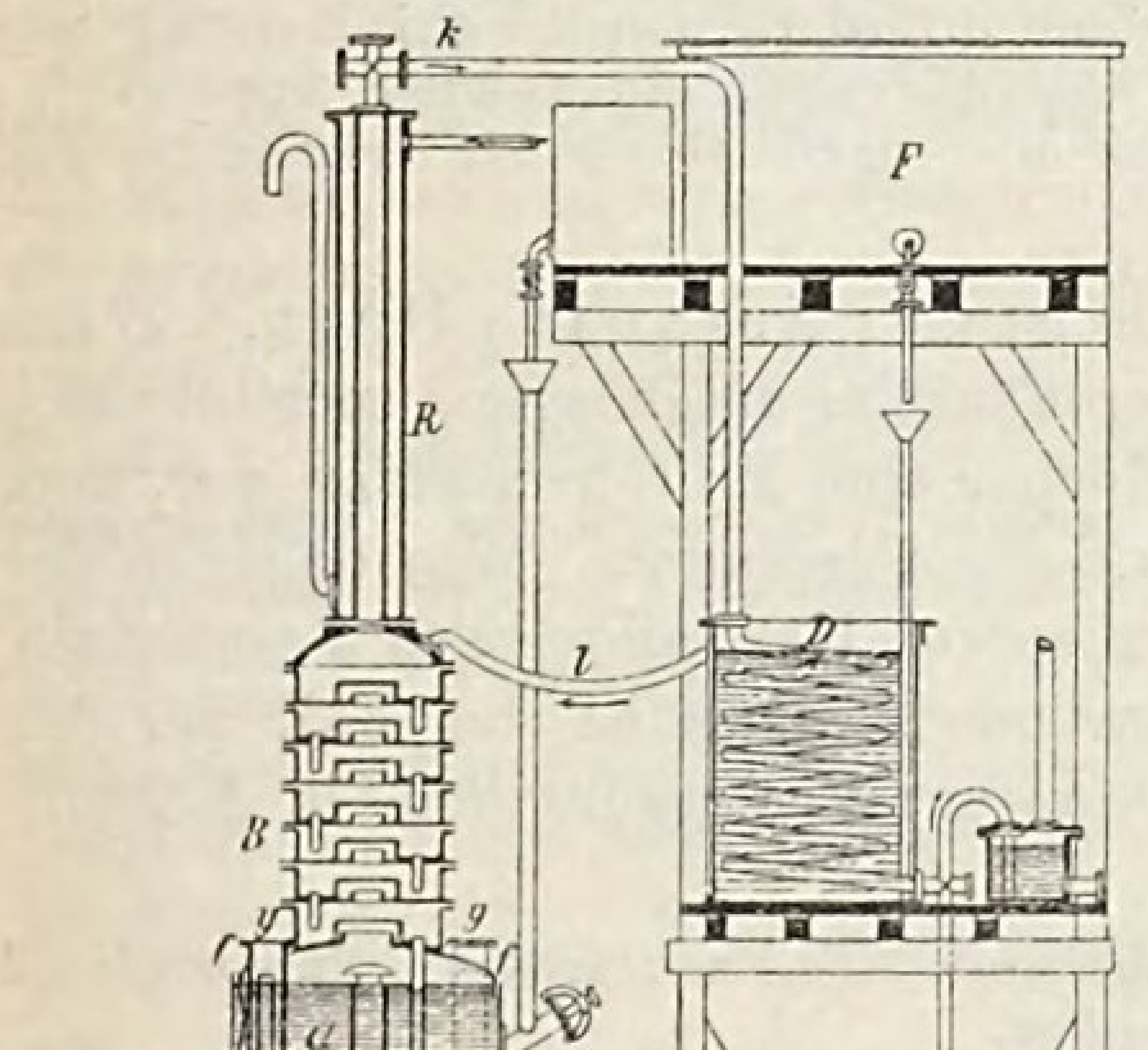
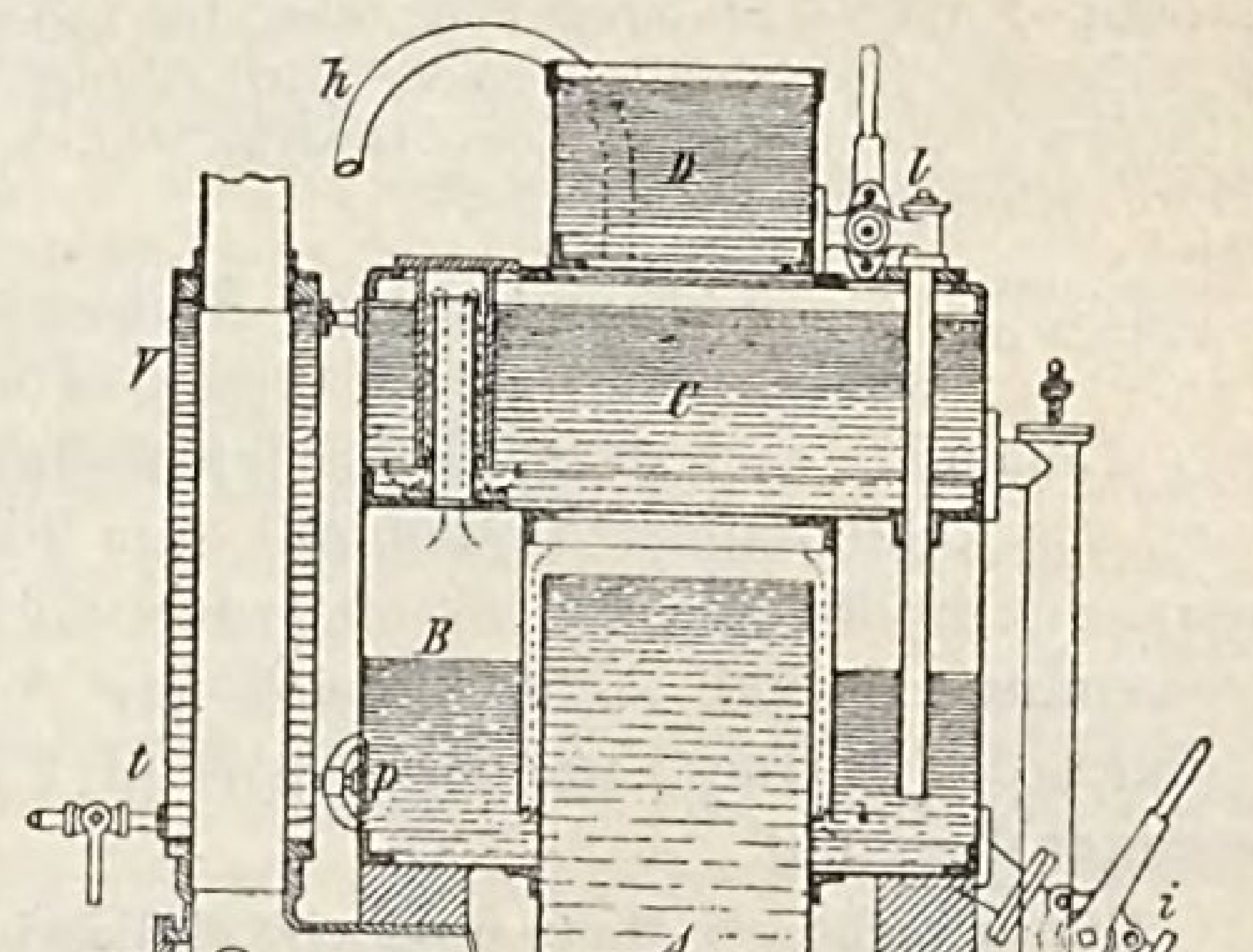


Fig. 169.



während der Behälter *B* ausserdem noch aus dem Behälter *D* einen Zusatz von Kalkmilch erhält. Der Behälter A wird durch direktes Feuer vom Roste *f* aus geheizt, die

Rauchgase entweichen durch das Rohr *n* in den Schornstein. Die sich aus der in *A* befindlichen Flüssigkeit entwickelnden Gase und Dämpfe durchströmen in der Richtung der Pfeile die in *B* mit Kalkmilch versetzte Flüssigkeit, erhitzen diese zum Sieden und ziehen dann in gleicher Weise durch das frische Ammoniakwasser im Behälter *C*, um schliesslich durch Rohr *h* zu den Condensationsvorrichtungen zu gehen. Ist durch längeres Sieden aus der in *B* befindlichen Flüssigkeit alles Ammoniak ausgetrieben, so wird durch Oeffnen des Hahnes *i* der Behälter *B* entleert und alsdann, nach Wiederschliessen desselben, der Hahn *k* geöffnet, wodurch die in *C* befindliche Flüssigkeit unten in den Behälter *A* einströmt. Die hier befindliche Flüssigkeit steigt in die Höhe, überfliesst den oberen Rand des Behälters *A* und ergiesst sich in den Behälter *B*; hat dieser die erforderliche Menge Flüssigkeit aufgenommen, so wird der Hahn *k* geschlossen und alsdann durch Oeffnen des Hahnes *l* so viel Kalkmilch aus dem Behälter *D* in den Behälter *B* gebracht, als erfahrungsgemäss zur Aufschliessung des gebundenen Ammoniaks erforderlich ist. Der Behälter *C* wird hierauf wieder mit frischer abzudestillirender Flüssigkeit aus einem höher gestellten Behälter gefüllt, worauf das Abdampfen wieder von Neuem beginnt. Die Wiederfüllung des Behälters *C* geschieht vortheilhaft langsam, innerhalb etwa 4 Stunden; zu dem Zwecke durchläuft das Gaswasser, bei *t* eintretend, langsam den Vorwärmer *V* und kommt hierdurch in vorgewärmtem Zustande in den Behälter *C*. Durch Abnahme des Verschlussdeckels *o* ist je nach Bedarf eine bequeme Reinigung des Behälters *A* ermöglicht. Zur Reinigung des Behälters *B* dienen mehrere kleine Mannlöcher *p*. Der Behälter *C* kann durch Abnahme des kleinen Kalkmilchbehälters *D* geöffnet und gereinigt werden.

Die kleinste Sorte dieser Apparate, welche sich seit längerer Zeit in Betrieb befindet, verarbeitet in 24 Stunden 1 Kubikmeter Gaswasser und erfordert hierbei zur Heizung nur 50 Kilogrm. Koksabfall. Nach Mittheilung von Viehoff ergab ein solcher Apparat für 1 Kubikmeter Gaswasser einen Gewinn von 8,54 Mark oder nach Abzug der Verzinsung und Amortisation jahrlich 3000 Mark.

Ammoniak aus gefaultem Harne.

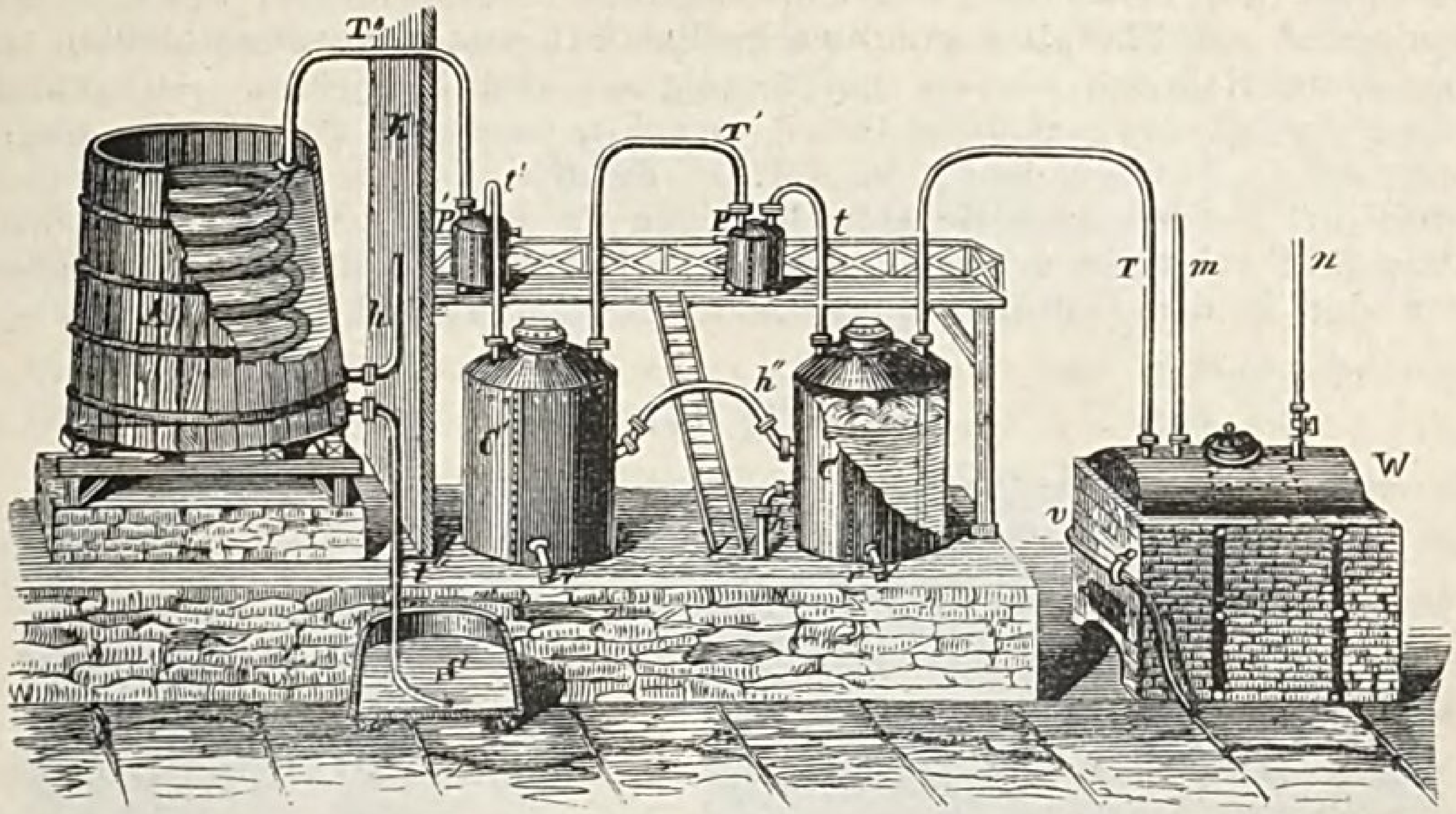
8) Eine wichtige Ammoniakquelle ist der gefaulte Harn. Wenn stickstoffhaltige organische Körper der Fäulniss unterliegen, so bildet sich stets Ammoniak und zwar, wenn der organische Körper eine Proteïnsubstanz war, zum Theil als kohlensaures Ammoniak, zum Theil als Schwefelammon. War dagegen der organische Stoff schwefelfrei, und nur solche können zur Herstellung des Ammoniaks Verwendung finden, so bildet sich nur Ammoncarbonat. Dies ist der Fall bei der Fäulniss des Harnes, wo der Harnstoff CH_4N_2O unter Wasseraufnahme in Ammoncarbonat übergeht.

Ein erwachsener Mann producirt täglich im Durchschnitt 30 Grm. Harnstoff, entsprechend einer jährlichen Produktion von 24,2 Kilogrm. Ammonsulfat.

Der gefaulte Harn wird entweder für sich benutzt, so z. B. zum Entschweissen der Wolle und zum Entfetten des Tuches, oder der Destillation unterworfen. Das Destillat nennt man Harngeist. Zur Destillation eignet sich der von Figuera in dessen Fabrik zu Bondy auf der Ostseite von Paris (unweit vom Mont Avron) angewendete Apparat. Derselbe (Fig. 170) besteht wesentlich aus einem Dampfkessel, dessen Dampf in zwei grosse Eisenblechcylinder strömt, die mit gefaulter Gülle angefüllt sind; das ausgetriebene kohlensaure Ammoniak verdichtet sich zunächst in dem bleiernen Schlangenrohre eines Kühlapparates und gelangt im tropfbarflüssigen Zustande in eine saure Flüssigkeit, wodurch es in Ammonsulfat übergeführt wird. Die Einrichtung des Apparates ist folgende: Der Holzbottich *A* fasst 250 Hektoliter Gülle und wird durch das Rohr *h* gefüllt. C und C' sind zwei Blechgefässe von je 100 Hektoliter Capacität, *P* und *P'* sind ähnliche, doch weit kleinere Gefässe, deren Bestimmung weiter unten angegeben werden wird. Beim Beginn der Arbeit wird der 130 Hektoliter fassende Dampfkessel *W* mit der durch die vorhergehende Destillation fast erschöpften Flüssigkeit aus *C* und *C'* gefüllt; sie enthält noch kleine Mengen von Ammoniak und ist ausserdem so heiss, dass die Operation ununterbrochen fortgehen kann. Die in *A* vorgewärmte Gülle geht durch ein vom Boden des Bottiches *A* ausgehendes Rohr nach *C* und von da durch das Rohr *h''* nach *C''*, worauf *A* mit neuer Gülle gespeist wird. Der Dampfkessel ist mit drei Röhren versehen; *T* ist das Dampfrohr,

das Rohr *m* geht in den Kessel bis auf einige Centimeter vom Boden herab und erhebt sich hier über die Bedachung der Fabrik; *n* ist ein Sicherheitsrohr und zeigt zugleich durch Emporsteigen von Schaum an, sobald die Flüssigkeit im Dampfkessel bis zur unteren Mündung des Rohres *m* gefallen ist; *v* endlich ist ein gewöhnliches mit Hahn verschlossenes Rohr. Der in dem Dampfkessel entwickelte Dampf geht durch das Rohr *T* und nimmt die kleine Menge Ammoniak mit sich, welche die Flüssigkeit im Dampfkessel noch enthielt; der Dampf geht zunächst nach *C*

Fig. 170.



und entwickelt daraus kohlensaures Ammoniak, welches durch das Rohr *t* in das Gefäss *P* entweicht. Letzteres Gefäss hat folgenden Zweck: Der in *C* einströmende Dampf bewirkt ein Wallen der Flüssigkeit und beträchtliches Schäumen. Unter normalen Verhältnissen steigt der Schaum in dem Rohr *t* empor und darf selbst in *P* eine gewisse Höhe erreichen, das Gefäss aber nie anfüllen, weil sonst der Schaum in das Rohr *T'* steigen und die Flüssigkeit in dem Gefässe *C'* verunreinigen würde. Um den Stand des Schaumes in dem Gefässe *P* zu erkennen, nimmt der Arbeiter von Zeit zu Zeit einen der drei Holzpfropfen heraus, welche drei Oeffnungen in verschiedener Weite an der Seite verschliessen, und sieht, durch welche Oeffnung der Schaum ausfliesst. Hält er den Gang der Operation für zu heftig, so mässigt er das Feuer unter dem Dampfkessel. Aus dem Gefäss *P* geht der Dampf durch *T'* nach *C'*, wo er auf die nämliche Weise wirkt wie in *C*, entweicht durch das Rohr *t'*, passirt durch das zweite Probegefäss *P'* und geht von da mittelst des Rohres *T''* in das Bleirohr des Kühlapparates, wo er durch die Gülle, die als Kühlwasser dient, condensirt wird. Die verdichteten Produkte begeben sich durch das Rohr *t''* in einen mit Bleiplatten ausgefütterten Bottich, der die zur Sättigung des Ammoniaks erforderliche Menge Schwefelsäure enthält. Nach beendigter Destillation, die ungefähr zwölf Stunden dauert, wird der Dampfkessel durch das Rohr *v* ausgeleert und sofort wieder mit Gülle aus *C* und *C'* angefüllt, worauf die Arbeit von Neuem beginnt.

Ammoniak aus Knochen.

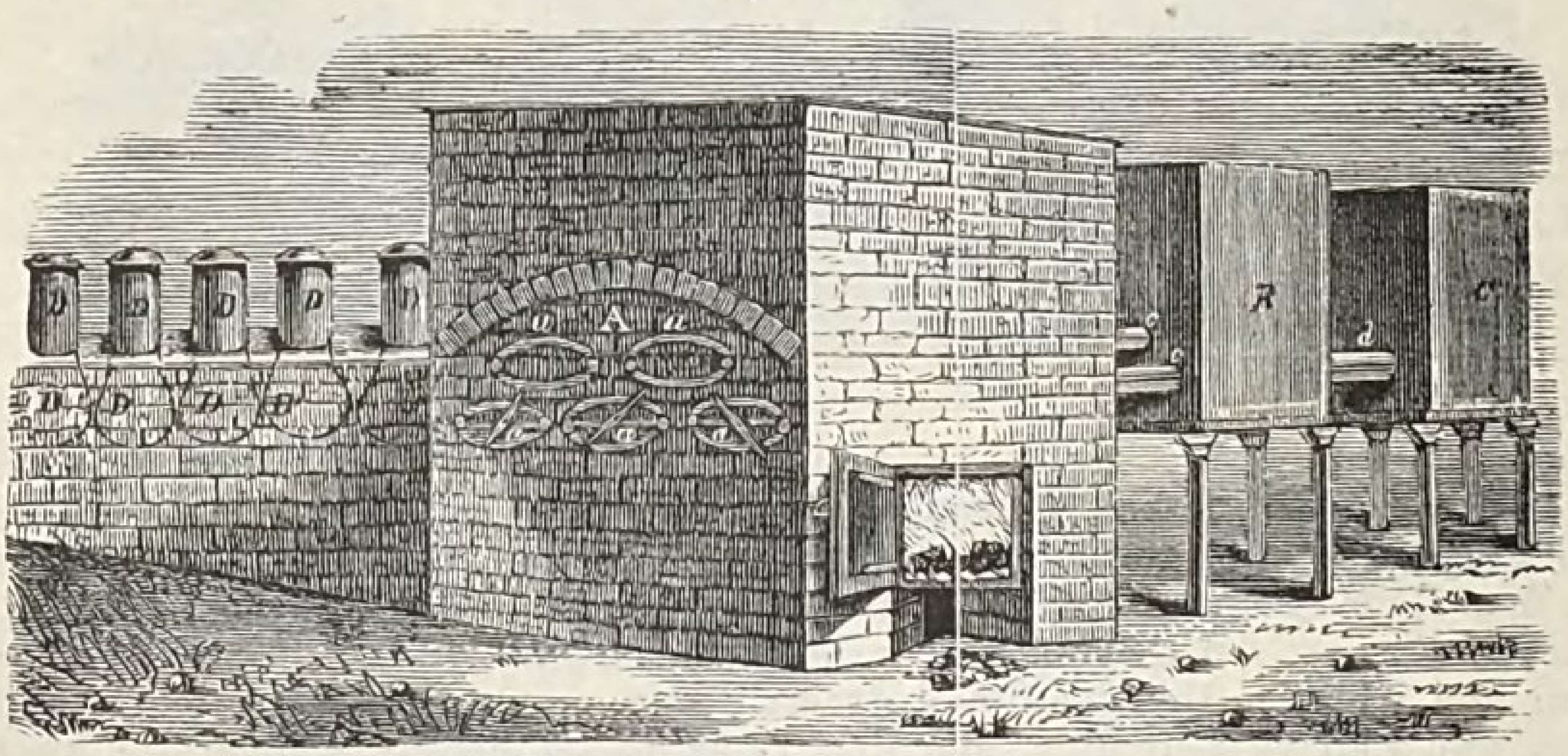
9) Durch trockene Destillation von Thiersubstanzen, als der Knochen, des Horns (Hufe von Pferden und Rindvieh, Hornspäne von Horndrehern), der Abgänge von Häuten (Schwanz-, Kopf- und Fussenden aus den Gerbereien), des Fleisches gefallener Thiere, getrockneter menschlicher oder thierischer Excremente u. dgl., zersetzt sich die organische Substanz und der grösste Theil derselben geht in Gestalt von Ammoncarbonat, Wasser, Cyan- und Schwefelammon und eines Oeles, Thieröl oder Knochenöl über, welches Pyridin C_5H_5N, Picolin C_6H_7N, Lutidin C_7H_9N und Collidin $C_8H_{11}N$ u. dgl. enthält. Der organische Theil der genannten Thiersubstanzen enthält 12 bis 18 Proc. Stickstoff, so z. B. der Knochenknorpel 18 Proc., so dass der Stickstoffgehalt der Knochen, in denen der Knorpel $^1/_3$ des Gewichtes ausmacht, gegen 6 Proc. beträgt. Büffelhorn enthält 17 Proc., wollene Lumpen enthalten 10 Proc., altes Leder 6,7 Proc. Stickstoff.

Die Menge des Ammoniaks in den Produkten der Destillation wechselt nicht nur nach der Art und Güte der Rohmaterialien, sondern auch nach der Art der Destillation und Kühlung und

nach der bei ersterer angewendeten Temperatur. Das Ammoncarbonat, welches bei der trockenen Destillation als Hauptprodukt sich bildet, setzt sich zum Theil in den Kühlgefässen im festen Zustande als sogenanntes Hirschhornsalz *(sal cornu cervi)* ab, oder bleibt zum Theil in der wässerigen Flüssigkeit gelöst (Hirschhorngeist, *spiritus cornu cervi)*.

Die Fabrikation der Ammoniaksalze durch trockene Destillation von Thiersubstanzen, einst schwunghaft betrieben und die hauptsächlichste Ammoniakquelle bildend, hat seit der allgemeinen Verbreitung der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohle und der Verarbeitung der dabei fallenden Condensationswässer auf Ammoniaksalze allen Boden verloren und geschieht nur noch dort, wo die Verkohlung der Thiersubstanz die Fabrikation von Knochenkohle, von Blutlaugensalz und von Phosphor zum Zwecke hat. In fast allen diesen Fällen wird die Darstellung der Ammoniaksalze als ein nothwendiges Uebel betrachtet. Die Thiersubstanzen, z. B. die Knochen, werden auf diese Weise verkohlt, dass man dieselben in eiserne Retorten oder Cylinder bringt, ähnlich denen, in welchen die Steinkohlen zum Zwecke der Leuchtgasbereitung destillirt werden, und die entweichenden Produkte in Vorlagen und Kühlapparaten auffängt. Fig. 171 zeigt einen solchen Apparat. Die zur Destillation der Knochen dienenden fünf Retorten sind in dem Gewölbe eines Ofens eingemauert und sind an ihrem hinteren Ende

Fig. 171.



mit Röhren *c c* versehen, welche die sich bildenden Gase und Dämpfe in die erste Bleikammer *B* leiten; was sich darin nicht verdichtet, geht durch das Rohr *d* in die zweite Bleikammer *C*. Die in den Kammern verdichtete Masse wird durch Sublimation in eisernen Töpfen *D* mit bleiernen Deckeln gereinigt. Unterwirft man nicht Knochen, sondern andere Thiersubstanzen, wie Horn, Wolllumpen, Kalbshaare oder Lederabfälle zum Zweck der Blutlaugensalzbereitung der trockenen Destillation, so erhält man kein festes Ammoncarbonat, sondern eine ammoniakalische Flüssigkeit von 13 bis 15° B., welche auf verschiedene Weise zu gute gemacht werden kann. Das ammoniakalische Wasser wird entweder für sich mit Schwefelsäure oder Salzsäure neutralisirt, wobei sich in der Regel noch braune Theerflocken abscheiden, und dann nach dem Filtriren auf die entsprechenden Salze verarbeitet, oder auf andere Weise verwerthet. So schlägt Gentele hierzu folgenden Weg ein in dem Falle, dass die Phosphorfabrikation nicht als selbstständiger Industriezweig, sondern neben der Fabrikation von Knochenleim, Salmiak und Blutlaugensalz betrieben wird. Der Betrieb steht dann in folgendem Zusammenhang: Die zur Herstellung von Blutlaugensalz angewendeten Thierstoffe werden verkohlt; die Thierkohle dient zur Blutlaugensalzfabrikation; das als Nebenprodukt gewonnene Ammoncarbonat wird zur Bereitung von Salmiak benutzt. Die Knochen werden nach ihrer Entfettung mit Salzsäure ausgezogen und der zurückbleibende Knorpel auf Knochenleim verarbeitet. Das in der Salzsäure aufgelöste Calciumphosphat fällt man mit Ammoncarbonat und verwendet es zur Phosphordarstellung. Die über dem Niederschlage stehende Salmiaklösung wird auf Salmiak verarbeitet.

Wo die Oertlichkeit es gestattet, verwendet man die Mutterlaugen von Salzsoolen, von der Verarbeitung des Carnallits auf Chlorkalium, vom Meerwasser u. dgl., welche sämmtlich reich an Chlormagnesium sind, zur Darstellung von Salmiak, indem man diese Flüssigkeiten mit dem Hirschhorngeist fällt.

Ammoniak aus dem Tankwasser.

10) Eine Quelle von Ammoniak liegt in dem sogenannten Tankwasser der Schweineschlächtereien Chicago's, wo täglich gegen 30 000 Schweine geschlachtet werden. Hierbei fallen zahlreiche Fleischtheilchen ab, die nicht verkäuflich sind und deshalb nur auf Fett verarbeitet werden. Zu dem Ende kocht man dieselben in geschlossenen

Kesseln aus, das Fett steigt nach oben und unter demselben befindet sich eine Flüssigkeit, die nach Br. Terne (1873) in 1 Liter 5 bis 6 Grm. Salmiak enthält und deshalb als Ammoniakrohstoff nicht zu unterschätzen ist.

Ammoniak aus Rüben. 11) Ammoniak als Nebenprodukt der Rübenzuckerfabrikation. α) Beim Kochen des mit Kalkmilch versetzten Rübensaftes entwickelt sich Ammoniak in reichlicher Menge, welches man auf Ammonsulfat verarbeitet. Das Ammoniak ist ein Zersetzungsprodukt der in dem Rübensafte sich findenden Asparaginsäure und des Betaïns.

Ammoniak aus der Rübenmelasse. β) Bei der Verarbeitung der Rübenmelasse auf Spiritus und Schlempe (Vinasse) wird letztere nach dem Verfahren von Vincent (vergl. S. 162) verarbeitet, indem man den Abdampfungsrückstand der Schlempe in eisernen Retorten der trocknen Destillation unterwirft, in ähnlicher Weise wie es mit dem Holz bei der Bereitung von Methylalkohol, Essigsäure, Aceton geschieht. Es entsteht neben zurückbleibender Schlempekohle und etwas Theer eine wässerige Flüssigkeit, die man in ähnlicher Weise wie das Gaswasser auf Ammonsulfat und Trimethylamin verarbeitet, welches letztere durch Chlorwasserstoff in Ammoniak (Salmiak) und Chlormethyl zersetzt wird:

$$(CH_3)_3N + 4HCl = NH_4Cl + 3CH_3Cl.$$

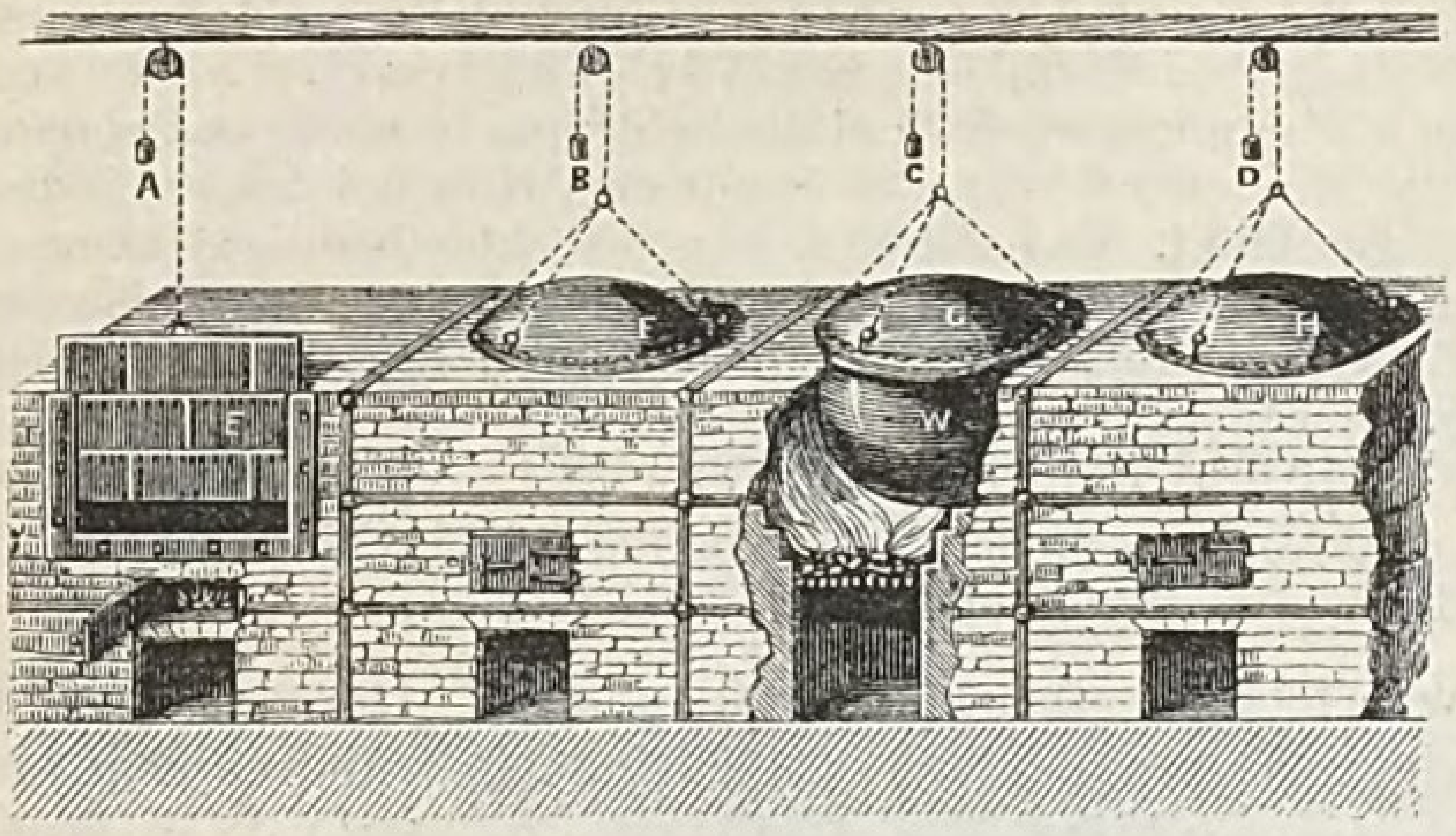
Eine Fabrik in Courrières liefert aus den Condensationswässern von der Rübenschlempe jährlich 480 Tonnen Ammonsulfat (neben 30 Tonnen Methylalkohol) (vgl. J. 1882. 283).

Technisch wichtige Ammoniaksalze. Technisch wichtige Ammoniaksalze. Der Salmiak (Chlorammonium, salzsaures Ammoniak) NH_4Cl kam in früherer Zeit aus Aegypten, welches vom 13. Jahrhundert an bis zur zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts ganz Europa mit Salmiak versorgte. Man bereitete den Salmiak in Aegypten durch Verbrennen des Kameelmistes, wo derselbe als Brennmaterial dient. Die Nahrung des Kameels besteht fast nur aus Salzpflanzen. Der Salmiak findet sich theils fertig gebildet in der Kameelgülle, theils und zwar hauptsächlich bildet er sich erst beim Verbrennen des Mistes aus den in den Excrementen enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen und den Chlormetallen (Chlorkalium, Chlornatrium). In dem beim Verbrennen des an der Sonne getrockneten Kameelmistes sich bildenden Russ ist der Salmiak enthalten. Er wurde sorgfältig gesammelt und dann in besonderen Anstalten der Sublimation unterworfen. Nach J. Girardin liefern 13 Kilogrm. Russ etwa 3 Kilogrm. Salmiak.

Auf Grund der in Aegypten gemachten Erfahrungen hat man in Gegenden, wo der Mist nur wenig Werth hat und als Brennmaterial dient, durch Nachahmung jenes Vorganges Salmiakfabriken zu gründen versucht, indem man die Excremente der Thiere mit Kochsalz vermischte, diese trocknete und dann verbrannte. In Europa stellte man zuerst Salmiak durch trockene Destillation der Oelkuchen und aus dem beim Brennen der Pechkohle sich bildenden Russ dar. Die erste Salmiakfabrik Deutschlands war die der Gebrüder Gravenhorst in Braunschweig (1759). Heutzutage wird der Salmiak aus dem Ammoniak dargestellt, welches als Produkt der trockenen Destillation der Knochen und der Steinkohlen, sowie der Destillation des gefaulten Harnes auftritt. Man erhält ihn, wie oben ausführlich erörtert, durch Neutralisation des Gaswassers mit Salzsäure (vergl. S. 330), oder durch Abdampfen dieses Wassers, falls in Folge von Anwendung kochsalzhaltiger Steinkohlen zur Gasbereitung das Ammoniak bereits in Form von Salmiak vorhanden ist; als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Knochenleim und Phosphor (vergl. S. 242), aus Ammonbicarbonat und Kochsalzlösung (als Neben- oder Zwischenprodukt bei der Fabrikation der Ammoniaksoda), chlormagnesiumhaltiger Mutterlauge u. s. w. und endlich aus Ammonsulfat und Kochsalz. Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene, stets gelblich gefärbte Rohsalmiak muss behufs seiner Reinigung sublimirt werden. Die Sublimation geschieht in gusseisernen flachen Kesseln *w* (Fig. 172 S. 336), die aus Platten zusammengenietet und inwendig mit feuerfesten Steinen ausgesetzt sind. Unter dem Kessel befindet sich die Feuerung. Nachdem der Salmiak in den Kessel eingetragen und festgestampft worden ist, beginnt man den Kessel vorsichtig zu erwärmen, bis aus dem Salmiak alles Wasser ausgetrieben worden ist. Darauf legt man auf den Rand des Kessels einen Ring aus Lehmbrei und drückt in diesen einen Deckel aus Gusseisen *F*, *G* und *H*, welcher die Gestalt eines Uhrglases hat. Diese Deckel lassen sich mittels der Rollen und Gewichte *B*, *C* und *D* heben und senken. Anstatt dieser Deckel wendet man auch Hauben von Blei an, deren obere Oeffnung mit einer eisernen Stange lose verschlossen ist. Damit der Deckel während der Sublimation durch den Druck im Innern nicht abgeworfen werde, beschwert man ihn mit Gewichten oder befestigt ihn sonst auf dem Kessel. Die Eisenstange wird während der Sublimation von Zeit zu Zeit herausgezogen, um

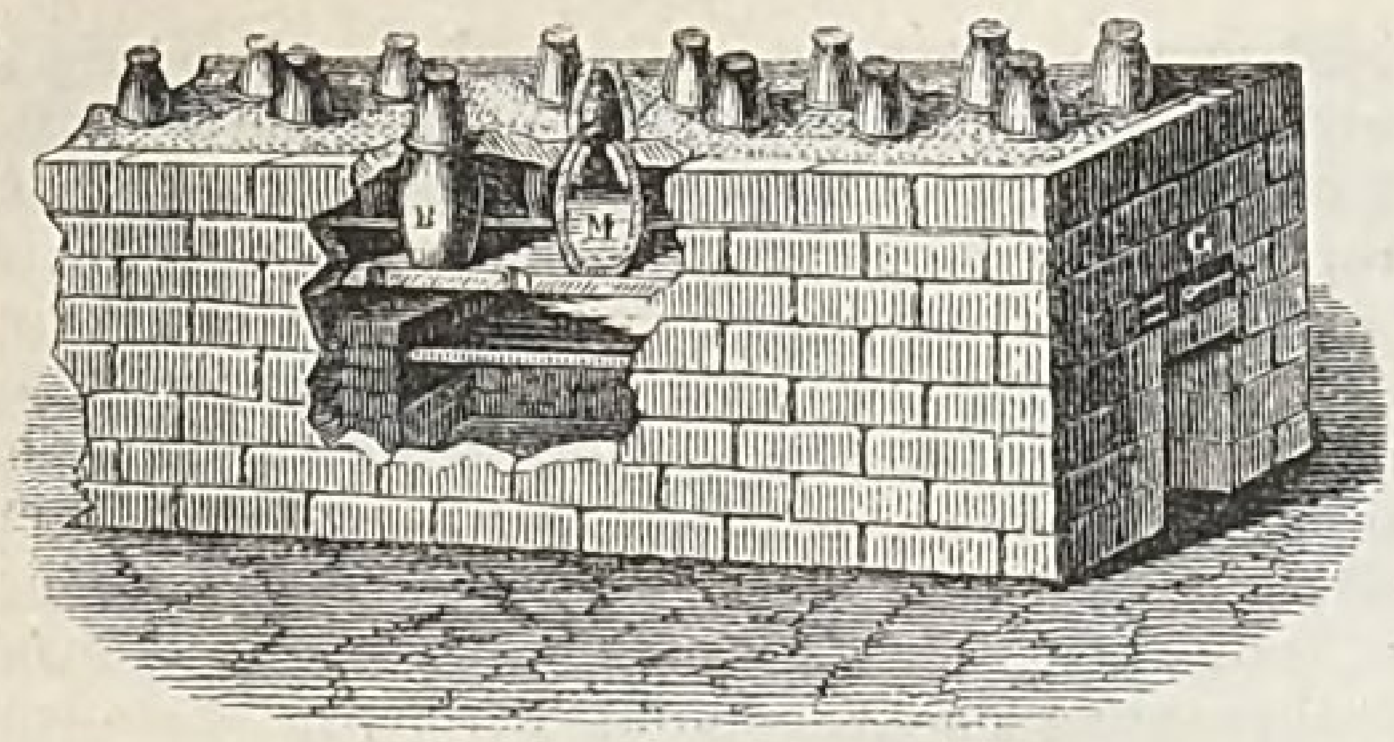
den nicht verdichteten Dämpfen Ausgang zu verschaffen. Nach und nach verstärkt man das Feuer. Die Temperatur ist mit grosser Sorgfalt zu reguliren; wäre die Wärme zu gering, so würde man ein lockeres und undurchsichtiges Produkt erhalten und nicht das feste und durchscheinende Produkt, wie es im Handel gewünscht wird. Bei zu hoher Temperatur dagegen könnten die in dem Rohsalmiak enthaltenen organischen Substanzen verkohlen und durch die sich hierbei bildenden flüchtigen Produkte den Salmiak verunreinigen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass es vortheilhaft sei, möglichst grosse Sublimationsgefässe, etwa von $2\frac{1}{2}$ bis 3 Meter innerem Durchmesser anzuwenden. Wenn der sublimirte Kuchen eine Dicke von 6 bis 12 Centimeter erreicht hat, unterbricht man die Sublimation, entfernt die erhärtete Masse aus dem Deckel oder der Haube und befreit sie mittels eines Hobel von anhängenden Unreinigkeiten. Eine neben den Sublimiröfen befindliche Trockenvorrichtung, welche mit Hülfe des Schiebers E und der Vorrichtung A verschlossen werden kann, dient zum Trocknen des zu sublimirenden Salmiaks.

Fig. 172.



Gegenwärtig geschieht das Sublimiren des Salmiaks häufig auch in Töpfen oder auch in Glaskolben. Der zu sublimirende Salmiak wird mit 20 bis 30 Proc. seines Gewichtes gepulverter Thierkohle gemengt und das Gemisch in einer erhitzten Schale aus Thon oder aus Blei bis zur staubigen Trockne erwärmt und dann in die Sublimirgefässe gebracht. Diese sind in einigen Fabriken Töpfe B und M (Fig. 173) aus Steinzeug, welche in zwei Reihen auf einem Gewölbe über einer Feuerung G stehen. Jeder Topf ist 50 Centimeter hoch. Oben wird durch eine eiserne Platte, welche jedem Topfe entsprechende Ausschnitte hat, das Ganze geschlossen. Jeder Topf wird mit einem anderen topfähnlichen Gefässe, meist einem Blumentopfe, bedeckt. Die Sublimirtöpfe stehen bis an den Blumentopf in Sand. In Fabriken, wo man Glaskolben zum Sublimiren verwendet, sind diese Kolben 60 Centim. hoch, mit einem Durchmesser von 30 Centim. und mit einem etwas abgeplatteten Boden versehen. An der Stelle, wo der Hals auf den Kolben aufsitzt, sind sie abgesprengt. 16 dieser Kolben, von denen ein jeder mit 9 Kilogrm. des Gemisches von Salmiak mit Kohle beschickt ist, werden in zwei Reihen auf einen Galeerenofen gebracht und in eiserne Sandkapellen eingesetzt, so dass die Kolben etwa $\frac{1}{3}$ ihrer Höhe über den Kapellenrand hervorragen. Der Kolben wird bis fast an den Hals mit einer fingerdicken Sandschicht belegt, vorher aber mit einer Bleiplatte überdeckt. Im Anfange der Operation lässt man einige Minuten die Salmiakdämpfe aus dem offen gehaltenen Kolben entweichen, damit die im Kolben befindliche Luft ausgetrieben werde, und bedeckt dann die Kolbenöffnung mit einer gut schliessenden Bleiplatte. Sobald letztere mit einem glasartig glänzenden Sublimat bedeckt erscheint, wird der über die Kapelle sich erhebende Kolbentheil von allem Sande entblösst und nun Sorge getragen, dass die Bleiplatten nicht zu fest an den Kolben backen, zu welchem Behufe der Arbeiter von Zeit zu Zeit an die untere Bleifläche klopft. Erscheint der Salmiak glasig und wird beim Anklopfen die Bleiplatte nicht mehr unter Entwickelung von Dampf gehoben, so lässt man die Platte ruhig auf dem Kolben, damit der Salmiak zu einer glasähnlichen Masse sublimire. Dem vollständigen Verschliessen der oberen Oeffnung muss durch zeitweiliges Nachbohren mit einem spitzigen Eisen vorgebeugt werden. Nach 12 bis 16 Stunden ist die Sublimation beendigt. Es werden dann die Bleiplatten entfernt und durch Korkpfropfen oder durch Baumwollbäusche ersetzt, und die Kapellen langsam erkalten gelassen. Während des Abkühlens dehnt sich der Salmiak aus und sprengt die Glaskolben. Der von den Glasscherben befreite Salmiakhut wird mittels eines Messers von allen unreinen Stellen durch Schaben befreit und dann in Hutform

Fig. 173.



verpackt. Der auf diese Art sublimirte Salmiak ist krystallinisch und vollkommen weiss. Handelt es sich darum, ihn vollkommen frei von Eisen zu haben, so mischt man den zu sublimirenden Salmiak mit 5 Proc. saurem Calciumphosphat oder 3 Proc. Ammonphosphat. Hierdurch wird das Chloreisen zersetzt und das Eisen bleibt als Phosphat in der Retorte zurück, während der Salmiak im eisenfreien Zustande sublimirt.

Der im Handel vorkommende Salmiak ist entweder sublimirt oder krystallisirt. Ersterer bildet meniskenähnliche Scheiben von 5 bis 15 Kilogrm. Gewicht (die englischen Salmiakbrode sind bis zu 50 Kilogrm. schwer), welche weiss und durchscheinend, fettglänzend, klingend und aus parallelen faserigen und splitterigen Schichten gebildet sind. Gewöhnlich sind sie aus mehreren Schichten gebildet. Der krystallisirte Salmiak oder die Salmiakblume wird erhalten, indem man den durch Umkrystallisiren gereinigten Salmiak mit siedend gesättigter Salmiaklösung zu einem dicken Brei anrührt und diesen dann in Zuckerformen aus Steinzeug oder glasirtem Eisen stampft, nach dem Abtropfen der Lauge aus der Form entfernt und die Brote nach dem vollständigen Trocknen in blaues Papier gepackt in den Handel bringt. — Der Salmiak hat unter den Ammoniaksalzen keineswegs die Bedeutung mehr, die er früher hatte. In gewisser Menge findet er aber noch in der Arzneikunde Anwendung. In der Technik verwendet man ihn beim Verzinnen und Verzinken des Kupfers, Eisens und Messings, sowie beim Löthen. Ausserdem dient derselbe in der Zeugdruckerei, der Farbenfabrikation, vor dem Bekanntwerden des Deville'schen Verfahrens in der Platingewinnung und Fabrikation des Platinschwammes, in der Schnupftabaksfabrikation, zur Herstellung von Eisenkitt (1 Th. Salmiak, 2 Th. Schwefel und 50 Th. Eisenfeilspäne), von reinem Salmiakgeist, Ammoncarbonat und anderen Ammoniakpräparaten.

Ammonsulfat. Das Ammonsulfat (schwefelsaures Ammoniak) $(NH_4)_2SO_4$ findet sich in der Natur in kleiner Menge in dem Mineral Mascagnin, in grosser Menge neben der Borsäure in Mittelitalien. Von den in der Grossindustrie dargestellten Ammoniaksalzen hat das Sulfat gegenwärtig eine ganz überwiegende Bedeutung. Sein Verbrauch hat für Düngezwecke gewaltig zugenommen.

Man erhält es, wie schon in dem Vorhergehenden erwähnt, durch Neutralisation von Ammoniak und Ammoncarbonat aus dem Condensationswasser der Gasfabriken, den Produkten der trockenen Destillation der Knochen, des gefaulten Harnes mit Schwefelsäure (Kammersäure), oder durch Zersetzen desselben mit Gyps, Natriumsulfat oder mit Eisenvitriol. Es wird durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung gewonnen. Die bei Anwendung von Theerwasser in der Regel braungefärbten Krystalle lassen sich durch Wiederauflösen, Filtriren der Lösung durch Thierkohle und Krystallisiren reinigen oder dadurch, dass man die Lösung bis zur Krystallisation bringt und die aus der Flüssigkeit während des Abdampfens sich abscheidenden Krystalle herauskrückt, sie in Körben abtropfen lässt und sie dann auf erwärmten Platten von Chamottesteinen scharf trocknet. Hierdurch werden die anhängenden Theertheile bis zur völligen Zersetzung erhitzt, ohne dass das Ammonsulfat eine Veränderung erleidet, welches man nun durch Behandeln mit Wasser, Filtriren und Abdampfen der Lösung in völlig reinem Zustande erhält. Dieses Salz ist das wichtigste aller Ammoniaksalze, insofern es den Ausgangspunkt zur Fabrikation des Salmiaks, des Ammoncarbonates, Salmiakgeistes u. dgl. bildet. Für sich findet es ausgedehnte Anwendung in der Alaunfabrikation und zu agricolen Zwecken. Eine wässerige Lösung von Ammonsulfat (1 : 10) ist empfohlen worden, um leicht feuerfangende Gewebe und Gespinnste vor der Entflammung zu schützen (vgl. J. 1882. 1136).

Ammoncarbonat. Das Ammoncarbonat, wie es im Handel vorkommt, wurde früher für Ammonsesquicarbonat gehalten, eine Untersuchung von H. Vogler (1878) hat aber gezeigt, dass es annähernd ein Gemisch ist von Ammonbicarbonat mit carbaminsaurem Ammoniak. Es wird entweder direkt aus den Produkten der trockenen Destillation der Knochen oder durch Sublimiren eines Gemenges von Salmiak mit Kreide (oder Baryumcarbonat) gewonnen.

Bei der trockenen Destillation von Knochen erhält man ausser dem Hirschhorngeist, der wesentlich eine wässerige Lösung von kohlensaurem Ammon ist, in den aus Steinplatten zusammengefügten Condensationskammern ein festes Sublimat von kohlensaurem Ammon (Hirschhornsalz), welches durch beigemengten Thiertheer und Oel eine bräunlichgelbe Farbe besitzt und durch Sublimation in reines kohlensaures Ammon übergeführt wird. Für pharmaceutische Zwecke stellt man das kohlensaure Ammon durch Sublimation eines Gemenges von Kreide mit Salmiak oder besser mit Ammonsulfat dar. Zur Sublimation wendet man denselben Apparat an, dessen man sich zum Reinigen des Hirschhornsalzes bedient. In die Sublimirgefässe bringt man ein Gemenge von 4 Th. Kreide, 4 Th. Ammonsulfat und 1 Th. Holzkohlenpulver. Die Temperatur

wird nach und nach bis zum schwachen Glühen des Kesselbodens gesteigert. Man erhält stets ein reines und weisses Sublimat. Das hierbei in reichlicher Menge sich entwickelnde Ammoniakgas lässt man von mit Schwefelsäure imprägnirten Koksstückchen oder auch von Wasser absorbiren, wenn man Salmiakgeist darstellen will. Kunheim in Berlin stellt das Ammoncarbonat durch Zersetzen von Salmiak und Baryumcarbonat dar, wobei Chlorbaryum als Nebenprodukt erhalten wird. Das Ammoncarbonat bildet in frisch sublimirtem Zustande eine weisse krystallinische und durchscheinende Masse, die an der Luft unter Aufnahme von Wasser Ammoniak abgibt und dadurch oberflächlich in Ammonbicarbonat, Ammonhydrocarbonat, $NH_4 . HCO_3$, übergeht; letzteres gibt sich als Ueberzug von weissem Krystallmehl zu erkennen, welches durch Schaben und Bürsten leicht entfernt werden kann. Seines stechenden Geruches wegen führt das kohlensaure Ammoniak den Namen Riechsalz. Das unreine kohlensaure Ammoniak ist das Rohmaterial zur Herstellung der übrigen Ammoniksalze, ferner verwendet man es zu gleichen Zwecken wie das unreine Aetzammoniak als Fleckwasser, zum Lösen von Fett, zum Extrahiren von Flechtenfarbstoffen in der durch die Anilinfarbenfabrikation in den Hintergrund gedrängten Herstellung von Orseille u. s. w. Das reine Ammoncarbonat findet in der Heilkunde Anwendung und wird ausserdem in der Zucker- und Lebkuchenbäckerei zum Auftreiben des Teiges angewendet. Das Ammonbicarbonat schlägt aus gesättigter Kochsalzlösung das Natrium als Natriumbicarbonat nieder; auf diese Reaction gründet sich das unter dem Namen Ammoniaksodaprocess (vergl. S. 243) bekannte Verfahren der direkten Darstellung von Soda aus Kochsalz.

Ammonnitrat. Das Ammonnitrat, salpetersaures Ammon, $(NH_4)NO_3$, durch Umsetzung aus Ammonsulfat und Kaliumnitrat erhalten, wobei aus der Flüssigkeit zuerst Kaliumsulfat sich abscheidet und das in der Flüssigkeit bleibende Ammonnitrat durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung gewonnen wird, krystallisirt in sechsseitigen Säulen wie der Kalisalpeter und löst sich ausserordentlich leicht in Wasser. Beim Auflösen in Wasser bewirkt es eine derartige Temperaturabnahme, dass man es als sogenanntes Gefriersalz zur Herstellung von Eis benutzt hat. Beim Erhitzen zerfällt es in Stickoxydulgas (Lachgas) und Wasserdampf ($N_2O + 2H_2O$).

Schwefelammon. Das Schwefelammon $NH_4 . HS$, das für analytische Zwecke so vielfach verwendet wird, stellt man im Kleinen durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Aetzammoniak, fabrikmässig (nach Spence) aber dar, indem man Ammonsulfat mit der doppelten Menge Sodarückständen gemischt der Einwirkung von Wasserdampf aussetzt und die Produkte condensirt. Es findet in neuerer Zeit in der Fabrikation von Ferrocyankalium (vergl. S. 129) Anwendung.

Seifenfabrikation.

Seife. Allgemeines. Die Seife in des Wortes gewöhnlicher Auffassung ist das Produkt der Einwirkung von ätzenden Alkalien auf Fette und besteht wesentlich aus stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Kalium oder Natrium. War gleich die Seife längst schon vor unserer Zeitrechnung bekannt, so konnte doch die Fabrikation derselben erst rationell und schwunghaft betrieben werden, seitdem einerseits Chevreul in seinen klassischen Untersuchungen die Natur der Fette und somit auch das Wesen des Verseifungsprocesses kennen gelehrt, andererseits die Entwickelung der Sodaindustrie einen wichtigen Anstoss gegeben. Nicht länger auf die theure Potasche und die unsichere und stets geringe Ausbeute an Soda aus Barilla, Blanquette, Salicor, Kelp und Varech beschränkt, konnte sich die Seifenindustrie in wahrhaft staunenerregender Weise entwickeln. Als mächtiger Hebel der Sodafabrikation und auf das innigste mit fast allen Zweigen chemischer Gewerbsthätigkeit verschmolzen, bildet die Seifenbereitung eines der wichtigsten Glieder in der Entwickelungsgeschichte der chemischen Grossindustrie.

Rohstoffe der Seifenfabrikation. Die zur Fabrikation der Seife angewendeten Rohstoffe sind zweierlei Art, sie sind in der Natur vorkommende Fette (neutrale Glycerinester der fetten Säuren) und ätzende Alkalien (deren Lösungen den Namen Lauge führen).

Die wichtigsten dieser Fette sind folgende:

Das Palmöl ist ein vegetabilisches Fett, welches aus der Frucht einer Palmenart, *Avoira Elais* oder *Elais guinensis*, nach Anderen dagegen von *Cocos butyracea*, *C. nucifera* und *Areca oleracea* in Guinea und Guyana gewonnen wird. Es ist von rothgelber Farbe, von Butterconsistenz und von starkem und angenehmem Geruch, welcher an den der Veilchenwurzel erinnert. Im frischen Zustande schmilzt es bei 27°, der Schmelzpunkt steigt aber mit der Zeit bis auf 31° und selbst 36°, da die in dem Palmöl enthaltenen Fette sich mit der Zeit in Glycerin und freie fette Säuren zersetzen. Es besteht zum grössten Theile aus Palmitin und kleinen Mengen von Oleïn. Das Palmitin, früher mit dem Margarin verwechselt, wird durch ätzende Alkalien verseift und dadurch zu Glycerin und palmitinsaurem Kalium umgesetzt. Die Palmitinsäure ist eine feste, weisse und krystallinische fette Säure, welche bei 62° schmilzt. Das Palmöl enthält oft $^1/_3$ seines Gewichtes freie Palmitinsäure und diese Menge nimmt mit dem Alter des Oeles noch zu. Der rothgelbe Farbstoff des Palmöles wird während der Verseifung nicht zerstört, so dass die aus rohem Palmöl dargestellte Seife (Palmseife, *palm-soap*) eine gelbe Farbe besitzt. Zerstört man aber den Farbstoff des Palmöles durch chemische Mittel wie Kaliumbichromat und Schwefelsäure (Bleichen des Palmöles), so erhält man ein nur schwach gefärbtes Fett, welches bei der Verseifung eine weisse Seife liefert. Neuerdings dient das Palmöl auch zur Herstellung der Weissbäder beim Türkischrothfärben.

Das Illipe- oder Bassiaöl, ein dem Palmöl sehr ähnliches Fett, wird aus den Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, durch Auspressen gewonnen. Es ist gelb, wird aber nach und nach am Lichte weiss und besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Butterconsistenz. Sein spec. Gewicht = 0,958. Es schmilzt bei 27 bis 30°. Es ist wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Kali und Natron verseifen es leicht; es bildet sich dabei Oelsäure, sowie zwei feste fette Säuren von verschiedenem Schmelzpunkte. Die Galambutter, von *Bassia butyracea*, wird zuweilen mit Palmöl verwechselt, mit dem sie viel Aehnlichkeit hat, jedoch röther von Farbe ist, schon bei 20 bis 21° schmilzt und sich übrigens wie das Palmöl verhält. Sie kommt aus dem Innern von Afrika. An diese beiden Fette schliesst sich an das Carapaöl, aus dem öligen Kerne einer Species von *Persoonia*, einer in Bengalen und auf Coromandel wachsenden Palme und der Vateriatalg (Pineytalg, malabarischer Talg), aus den Früchten von *Vateria indica* gewonnen; esteres ist hellgelb und scheidet sich bei 18° in Oel und festes Fett; letzter weisslich-gelb, wachsartig und schmilzt bei 35°. Eine neue Fettsubstanz, welche zur Seifenbereitung verwendet wird, ist der Mafurratalg, welchen die Bewohner von Mozambique aus einer in Europa wenig bekannten Frucht (Mafurra- oder Mafutrakerne), von der Grösse der kleinen Cacaobohnen, durch Auskochen mit Wasser gewinnen. Die Mafurrakerne werden nicht nur von Mozambique, sondern auch von Madagaskar und der Insel Réunion bezogen. Das Fett ist gelblich, riecht wie Cacaobutter und ist leichter schmelzbar als Talg. Das Fett der Samen von *Brindonia andica*, das zu Goa als Nahrungsmittel, zu Einreibungen, als Leuchtmaterial und zur Bereitung von Seife verwendet wird, ist fast weiss, schmilzt bei 40°, ist unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

Das Cocosnussöl wird aus dem öligen Kerne der Cocosnüsse (*Cocos nucifera*, *C. butyracea*), die in Vorder- und Hinterindien, besonders an der Küste von Malabar und Bengalen, sowie auf Ceylon und den Malediven, ausserdem in Brasilien wachsen, durch Auspressen und Auskochen mit Wasser, in neuerer Zeit jedoch auch in Deutschland aus importirten Kernen durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff gewonnen. Es ist ein weisses Fett von der Consistenz des Schweineschmalzes, aber blätteriger Beschaffenheit und unangenehmem Geruch. Es schmilzt bei 22° und erstarrt erst bei 18 bis 20°. Es besteht zum grössten Theil aus einem eigenthümlichen Fette, dem Cocinin, und aus kleinen Mengen von Oleïn. Ersteres zerfällt beim Verseifen in Glycerin und in Cocinsäure (Cocosstearinsäure) $C_{13}H_{26}O_2$. Man hat begonnen, die Oelkerne der Cocosnüsse, welche im Handel den Namen Copperah führen, nach Europa zu schaffen und erst hier auszupressen oder zu extrahiren.

Der Talg (Unschlitt) wird durch Ausschmelzen (Auslassen) namentlich des in der Bauchhöhle angesammelten Fettes des Rindviehs und der Schafe gewonnen. Die Härte des Talges richtet sich nach der Art des Thieres, welches ihn lieferte, und nach der Fütterungsweise. Die grösste Härte erreicht der Talg bei Trockenfütterung, die geringste bei Fütterung mit den Abfällen der Brauerei und Brennerei. Der russische Talg ist weit härter als der deutsche, eine Folge der in Russland länger als acht Monate währenden Trockenfütterung. Im Allgemeinen schmilzt der Talg bei 37° und enthält 75 Proc. seines Gewichtes starres Fett, aus Stearin (Tristearin) und Palmitin (Tripalmitin) bestehend, der Rest ist Oleïn (Trioleïn). Talg, der zu lange aufbewahrt wurde, ehe man ihn aus dem Zellgewebe ausschmolz, hat einen sehr üblen Geruch und meist auch eine dunkle Farbe. Die Trennung des Fettes von der Zellensubstanz kann auf zweierlei Weise bewirkt werden, einmal durch einfaches Erhitzen des rohen Talges,

wodurch die Zellenwand eintrocknet, sich zusammenzieht und dem Zelleninhalt, dem Fett, auszutreten gestattet, oder das andere Mal durch gänzliche oder theilweise Zerstörung der Membrane durch chemische Mittel, entweder durch Schwefelsäure oder durch Salpetersäure oder durch Lauge. Eine der besten unter den vorgeschlagenen Methoden ist die von d'Arcet, bei welcher man sich der Schwefelsäure bedient und in verschlossenen Kesseln arbeitet. Die Schwefelsäure entmischt die sich bildenden Dämpfe und zerstört zum grossen Theil ihre nachtheiligen Wirkungen, zugleich erhält man mehr und besseren Talg. Bei Anwendung eines verschlossenen Kessels leitet man die sich entwickelnden Dämpfe entweder in den Feuerraum oder in einen Verdichtungsapparat. Man wendet nach d'Arcet auf 100 Th. in Stücke zerschnittenen Talg 1 Th. Schwefelsäure und 50 Th. Wasser an. Während bei dem gewöhnlichen Verfahren des Ausschmelzens der Verlust gewöhnlich 15 Proc. beträgt, vermindert er sich bei dem d'Arcet'schen Verfahren auf 5 bis 8 Proc.

Das Schmalz (Schweineschmalz) findet in Europa seines hohen Preises wegen in der Seifensiederei nur selten Anwendung, in grosser Menge dagegen in den Vereinigten Staaten, namentlich in Cincinnati, wo grosse Mengen von Schweinefett producirt werden, welche man fabrikmässig in festes Fett (42 bis 44 Proc.) und in flüssiges Schmalzöl *(lardoil)*, gegen 56 bis 58 Proc. des ursprünglichen Fettes betragend, trennt. Letzteres soll in Amerika zur Verfälschung des Olivenöles Verwendung finden.

Das Oliven- oder Baumöl wird in der Provence, in Italien, Griechenland, Portugal und Spanien, an der nordafrikanischen Küste u. s. w. aus den Oliven, den Früchten des Oelbaumes *(Olea europaea)*, aus der Familie der Jasmineen, gewonnen. Es ist für die Güte des Oeles nothwendig, die Einsammlung der Oliven zu der geeignetsten Zeit vorzunehmen, d. h. in den Monaten November und December. Nur die vollkommen reifen Oliven geben ein Oel ohne allen Nebengeschmack, die nicht hinlänglich zur Reife gelangten liefern ein herbes bitteres Oel, die überreifen dagegen ein dickes, leicht ranzig werdendes. Im südlichen Frankreich befolgt man bei der Darstellung des Olivenöles folgendes Verfahren: Die reifen Oliven werden auf einer Mühle gemahlen und dadurch in einen Brei verwandelt; der Brei kommt in platte, aus Binsen geflochtene Körbe oder Säcke oder zweckmässiger in rosshaarene Pressbeutel und darin unter die Presse. Das beim ersten Pressen erhaltene Oel ist die vorzüglichste Sorte und heisst Jungfernöl *(huile vierge)*. Nach dem ersten Pressen enthält der Brei noch eine nicht unbeträchtliche Menge Oel; um dasselbe zu gewinnen, übergiesst man den Brei mit siedendem Wasser und bringt ihn dann von Neuem unter die Presse. Ungeachtet des zweimaligen Auspressens bleibt immer noch Oel genug in den Oelkuchen oder Oeltrestern (grignons) zurück, um die weitere Behandlung derselben vortheilhaft zu machen. Das durch das zweite Auspressen gewonnene Oel besitzt eine schöngelbe Farbe, hat aber eine grössere Neigung zum Ranzigwerden als das Jungfernöl. Gewisse Sorten davon verwendet man in der Türkischrothfärberei, zum Einfetten der Wolle behufs des Vorspinnens u. s. w. Dasjenige, das zur ersten Anwendung fähig ist, heisst Tournantöl, das zum Einfetten der Wolle dienende Lampantöl. Ersteres reagirt sauer, enthält also freie fette Säuren, ist dick, trübe und ranzig und besitzt die Eigenschaft, mit kohlensauren Alkalien eine emulsionähnliche Flüssigkeit zu bilden, die in der Türkischrothfärberei den Namen Weissbad führt. Ein dickes, unreines, sogenanntes *Huile d'enfer* scheidet sich in den Cisternen ab, in denen man das zum Auspressen der Oliven benutzte Wasser aufbewahrt. Der zweimal ausgepresste Brei wird nochmals gemahlen und darauf ausgepresst. Das durch dieses Verfahren gewonnene Oel (Nachöl) eignet sich nur zur Seifenfabrikation. Seit einer Reihe von Jahren hat man an verschiedenen Orten die Extraktion des Olivenöles aus den Oliven mittels Schwefelkohlenstoff dem Auspressen vorgezogen.

Das Hanföl, aus den Hanfsamen *(Cannbis sativa)* gewonnen, welche etwa 25 Proc. davon liefern, ist im frischen Zustande hellgrün, nimmt später eine braungelbe Farbe an. Es dient hauptsächlich zur Bereitung der grünen Seife. Das Leinöl, ebenfalls trocknend, wird aus dem Leinsamen *(Linum usitatissimum)* gewonnen, der 22 Proc. gibt. Sein spec. Gewicht ist 0,9395 bei 12°. Es besteht zum grössten Theil aus einem ölartigen Glyceride, das bei der Verseifung eine von der Oelsäure verschiedene Säure liefert; es enthält auch etwas Palmitin. Das Ricinusöl von *Ricinus communis* verhält sich beim Verseifen dem Cocosnussöl sehr ähnlich. Das Rapsöl gibt für sich, mit Alkalien versotten, eine schlechte, schaumige und krümlige Seife; diese unangenehmen Eigenschaften werden beseitigt, wenn man das Rapsöl vorher in Rapselaïdin überführt, was auf folgende Weise geschieht: Man giesst in einen hölzernen Bottich zu je 100 Th. Rapsöl 1 Th. Salpetersäure, die mit 1,5 bis 2 Th. Wasser verdünnt wird, mischt einige eiserne Nägel hinzu und rührt Oel und die saure Flüssigkeit mit einem hölzernen Spatel wiederholt durcheinander. Indem die sich bildende Salpetrigsäure auf das Oel einwirkt, erstarrt dasselbe nach und nach zu einer gelben Fettmasse, welche nach einigen Wochen, wenn die Consistenz nicht mehr zunimmt, direkt mit Natronlauge verseift werden kann. Die bei der Stearinkerzenfabrikation in grosser Menge abfallende rohe Oelsäure (eine Auflösung von unreiner

Stearinsäure und Palmitinsäure in Oelsäure) ist gleichfalls ein wichtiges Material zur Herstellung der Seife.

Der Thran (Fischthran), aus dem Speck der Bartenwale oder Walfische, der Potfische, der Delphine und hauptsächlich der Flossenfüssler (Seehunde, Seelöwen, Walrosse) und anderer Seesäugethiere gewonnen, ist verschieden je nach der Thierart und der Bereitungsweise. Er hat ein spec. Gewicht von 0,927 bei 20°, scheidet bei 0° etwas festes Fett ab, löst sich in grösseren Mengen Weingeist und besteht aus Oleïn, Stearin und kleinen Mengen von Glyceriden der Valeriansäure und ähnlichen flüchtigen fetten Säuren. Der Thran ist nicht nur ein wichtiges Material der Seifenfabrikation, sondern dient auch zum Einfetten des Leders, zur Fabrikation von sämischgarem Leder u. s. w.

Lauge. Den zweiten Rohstoff der Seifenfabrikation bildet die Lauge, eine wässerige Lösung von Aetzkali oder Aetznatron. Früher stellte der Seifenfabrikant die Lauge selbst dar und zwar meist mit Hülfe von Holzasche und Potasche, gegenwärtig meist mittels Soda. Die Umwandlung der Alkalicarbonate in ätzende geschieht auf die gewöhnliche Weise mit Hülfe von gebranntem Kalk. Neuerdings liefern jedoch die chemischen Fabriken dem Seifenfabrikanten das Aetznatron (unter dem Namen Soda- oder Seifenstein) (vgl. S. 248) fertig.

Die Herstellung der Seifensiederlauge aus Holzasche geschieht auf folgende Weise: Man bringt die gesiebte Asche auf den gepflasterten Boden, besprengt dieselbe mit so viel Wasser, dass sie zusammenballt, arbeitet sie mit einer Schaufel durcheinander und bildet daraus einen Haufen. Nachdem man in den Aschenhaufen eine Vertiefung gemacht hat, bringt man $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ Th. gebrannten Kalk in dieselbe und begiesst ihn mit so viel Wasser, dass er sich löscht, während des Löschens wird er mit Asche bedeckt. Nachdem der gelöschte Kalk mit der Asche gut durcheinandergearbeitet ist, kommt die Masse zum Auslaugen in den Aescher, ein aus Fassdauben oder auch aus Gusseisen bestehendes Geräth, welches die Gestalt eines $^1/_4$ von der Spitze abgeschnittenen Kegels besitzt; an seinem Boden, nach der vorderen Seite zu, befindet sich ein Hahn. Inwendig trägt der Boden ein etwa 15 Centim. hohes Holzkreuz, auf welchem ein zweiter durchlöcherter Boden liegt, so dass zwischen den beiden Böden die Lauge sich ansammeln kann. Unter dem Hahne befindet sich in der Regel ein grosser Behälter aus Holz oder Eisen, welcher zum Aufnehmen der abfliessenden Lauge bestimmt ist. Die fest gedrückte Masse in dem Aescher wird mit etwas Stroh bedeckt und so oft mit Wasser begossen, bis nichts mehr davon aufgenommen wird. Darauf wird der Hahn geöffnet und die abfliessende Lauge in dem Sumpfe angesammelt. Man giesst von Zeit zu Zeit Wasser auf den Aescher nach, bis das zuletzt abfliessende reines Wasser ist. Gewöhnlich gewinnt man drei verschiedene Sorten von Lauge, nämlich 1) die Feuer- oder Meisterlauge mit 18 bis 20 Proc. Kaligehalt, 2) die Abrichtelauge, welche 8 bis 10 Proc. Kali, und 3) die schwache Lauge, welche nur 1 bis 4 Proc. davon enthält. Die letztere Lauge wird bei der Anstellung eines neuen Aeschers statt des blossen Wassers auf die auszulaugende Asche gegossen. Das bei der Kryolithzersetzung auftretende Natrium-Aluminat findet in den Vereinigten Staaten unter dem Namen „*Natrona refined Saponifier*“ neben Aetznatron zum Verseifen Anwendung. Anstatt der ätzenden Alkalien lässt sich auch Schwefelnatrium zur Verseifung anwenden.

Andere Rohstoffe der Seifenfabrikation. Ausser den Fetten und den Aetzalkalien finden zur Darstellung gewisser Seifen noch Anwendung das Colophonium (Pininsäure), das Carnaubawachs, das Glycerin, das Natriumphosphat und der Borax (beide die Abscheidung des Kalkes des Waschwassers bewirkend und dadurch hartes Wasser weich machend), und das Wasserglas, welches letztere bei der Verfälschung billiger Seifen gegenwärtig eine grosse Rolle spielt.

Theorie der Seifenbildung. Theorie der Seifenbildung. Man nahm früher an, dass die Fette und Oele als solche die Eigenschaft besässen, sich mit den Alkalien zu verbinden, bis Chevreul in seiner Untersuchung über die Fette mit Berücksichtigung der Arbeiten von Scheele über das Oelsüss den Nachweis lieferte, dass die Fette, wenn sie aus ihrer Seifenverbindung ausgeschieden werden, andere Eigenschaften besitzen, als vorher. Chevreul wies nach, dass alle Fette aus eigenthümlichen Säuren, der Stearinsäure, Palmitinsäure (Margarinsäure) und Oelsäure als nicht flüchtigen Säuren, und gewisse riechende Fette ausserdem aus einer gewissen Anzahl flüchtiger Fettsäuren, wie der Buttersäure, Caprin-, Capron-, Capryl-, Valeriansäure u. s. w. und einer süssschmeckenden Substanz (Oelsüss) bestehen, die von Chevreul mit dem Namen Glycerin bezeichnet wurde. In Folge der Forschungen

Berthelot's und anderer Forscher ist nun festgestellt, dass alle in der Seifenfabrikation in Betracht kommenden Oele und Fette, neutrale Ester des Glycerins $C_3H_8O_3$ seien, welches letztere als ein trivalenter Alkohol $C_3H_5(OH)_3$ angesehen wird. So ist z. B. das Palmitin, welches den Hauptbestandtheil des Palmöles ausmacht, Glyceryltripalmitat oder Tripalmitin, d. h. Glycerin, in welchem 3 Atome Wasserstoff durch das Radikal der Palmitinsäure ersetzt sind $C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$. Analog sind Stearin (Tristearin) $C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$ und Oleïn (Trioleïn) $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$ constituirt. Verseift man die Fette, z. B. Palmöl, mit Aetznatron, so zerfällt das Fett (d. i. der Ester) in Alkohol (d. i. Glycerin) und in Natriumpalmitat (d. i. Seife) nach folgender Gleichung:

$$C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3 + 3NaOH = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{16}H_{31}NaO_2.$$

Das bei dem Verseifungsprocess sich bildende Glycerin bleibt, nachdem die Seife abgeschieden, in der Lauge, die gegenwärtig das Hauptmaterial der Fabrikation des Glycerins abgibt. Fette, welche, wie die tropischen Pflanzenfette (Palmöl und Cocosnussöl), die fetten Säuren zum Theil schon im freien Zustande enthalten, lassen sich begreiflicherweise weit leichter verseifen, als vollkommen neutrale Fette, wie Talg und Olivenöl, bei welchen die Lauge zunächst erst eine Umsetzung in fette Säuren und Glycerin zu bewirken hat. Die Oelsäure, das Nebenprodukt der Stearinkerzenfabrikation, lässt sich schon durch Alkalicarbonat in Seife überführen, ebenso das Colophonium. Die Seifenbildung vermittels Oelsäure und Colophonium ist demnach kein eigentlicher Verseifungsprocess, weil das Charakteristische desselben, die Glycerinbildung, fehlt. Die Zerlegung eines Fettes durch Alkali geschieht nicht plötzlich und durch die ganze Masse hindurch, wie die Zersetzung eines unorganischen Salzes, sondern hat mehrere Phasen zu durchlaufen. Nachdem zuerst eine emulsionähnliche Mischung der Fettsubstanz mit der Lauge sich gebildet hat, entstehen saure fettsaure Salze, welche die übrige Fettsubstanz suspendirt enthalten, bis endlich nach und nach auch das freie Fett der Einwirkung des Alkalis unterliegt und die sauren Salze in neutrale, in Seife übergehen.

Mit Kaliumhydrat (Kalilauge) verseift bilden die Fette weiche, mit Natriumhydroxyd (Natronlauge) harte Seifen. Man theilt demnach die Seifen ein in harte oder Natriumseifen und in weiche oder Kaliumseifen. Man unterscheidet ferner je nach der angewendeten Fettsubstanz Talgseife, Oelseife, Palmölseife, Oelsäureseife, Cocosnussölseife, Thranseife, Harzseife u. s. w. In technischer Hinsicht kann man die Seifen (die harten oder Natriumseifen) eintheilen in folgende drei Hauptarten: 1) Kernseife, hat davon ihren Namen, dass die fertige Seife nach der Scheidung aus ihrer Lösung durch Kochsalz (durch das Aussalzen) zum Kern zu sieden, d. h. zu einer gleichförmig geschmolzenen blasenfreien Masse zu vereinigen ist, in welcher nach dem Erstarren feine Krystallfäden wahrgenommen werden können. Die der Seife immer in kleinen Mengen anhängenden Unreinigkeiten setzen sich in dem nicht krystallisirenden Theile der Seife ab und bilden die natürliche Marmorirung (Fluss oder Faser). Die regelrecht ausgesalzene Seife sondert sich zuerst von der Unterlauge in Gestalt halbflüssiger, rundlicher Klümpchen oder Kerne. Die Kernseife allein ist reine Seife, indem sie durch das Aussalzen vom Glycerin und der überschüssigen Lauge und anderen Unreinigkeiten, ferner vom überschüssigen Wasser befreit wurde. Die grosse Mehrzahl der Seifenfabrikanten stellt gegenwärtig die Kernseife nicht mehr dar. 2) Die geschliffene oder glatte Seife entsteht durch das sogenannte Schleifen der Kernseife. Lässt man nämlich die fertige Kernseife in dem Siedekessel mit Wasser oder sehr schwacher Lauge sieden, so nimmt die Seife einen Theil Wasser auf, verliert dagegen die Fähigkeit zu krystallisiren oder eine Marmorirung anzunehmen. Es findet demnach bei der Herstellung der geschliffenen Seife ebenso das Aussalzen und die Abscheidung der hauptsächlichsten Unreinigkeiten statt, wie bei der Kernseife, von welcher sich die geschliffene Seife nur durch einen grösseren Wassergehalt unterscheidet. 3) Die gefüllte Seife, gegenwärtig leider die gebräuchlichste, ist die geringste aller Seifensorten, indem eine solche Seife bei ihrer Bereitung nicht so weit ausgesalzen wurde, dass sich die Unterlauge von der Seife getrennt hätte, wo also der ganze Inhalt des Siedekessels zusammenbleibt, um als Seife verkauft zu werden. Beim Erkalten erstarrt nämlich das Ganze zu einer festen Seife, welche den bedeutenden Wassergehalt durch ihr Ansehen nicht verräth. Diese Eigenthümlichkeit, selbst bei grossem Wassergehalt trocken und hart zu erscheinen, besitzt besonders die Cocosnussölseife, weshalb denn auch seit der allgemeinen Verbreitung des Cocosnussöles die Anfertigung der gefüllten Seifen einen um so grösseren Aufschwung erhalten musste, als sie ihre wasserbindende Eigenschaft auch anderen Seifen (Palmölseife, Talgseife u. s. w.) mittheilen. Seifen dieser Art sind oft so stark gefüllt, dass eine Produktion von 250 bis 300 Th. Seife aus 100 Th. Fett etwas ganz Gewöhnliches ist.

Hauptsorten von Seife. Herstellung der Hauptsorten von Seifen. Die deutsche Talgkernseife ist wesentlich ein Gemenge von Natriumstearat mit Natriumpalmitat und wird meist auf indirektem Wege dargestellt durch Verseifen von Talg mit Kalilauge und Ueberführen des so entstandenen Kaliumstearates und -palmitates durch Kochsalz (durch das Aussalzen) in die Natriumverbindung.

Der Siedekessel ist von der Form eines an der Spitze abgerundeten Kegels; der untere Theil, der die Abrundung des Kegels bildet und mit dem Feuer in Berührung kommt, besteht entweder aus genietetem Eisenblech oder ist von Eisen gegossen. Der obere kegelförmige Theil, der sogenannte Sturz, ist in der Regel aus Tannenholz gebildet und hat die Gestalt eines sich nach oben erweiternden Fasses ohne Boden; in neuerer Zeit besteht der Sturz nicht selten aus einer mit Cement verputzten Mauerung. Der Sturz hat hauptsächlich zum Zweck, der während des Siedens stark schäumenden Masse Raum zum Steigen zu verschaffen. Man beabsichtige z. B. 500 Kilogrm. Talg in Seife umzuwandeln, so füllt man den Kessel mit der erforderlichen Menge Feuerlauge (ungefähr 500 Liter) von 20 Proc. (= 1,226 spec. Gewicht), gibt den Talg hinzu, bedeckt den Kessel mit einem Deckel und kocht die Masse unter bisweiligem Umrühren 5 Stunden lang und trägt noch nach und nach Feuerlauge nach. In diesem Zustande zeigt die Masse eine durchsichtige, gallertartige Beschaffenheit und wird Seifenleim genannt. Wenn der Seifenleim die gehörige Beschaffenheit hat, so darf er auf Zusatz frischer Lauge nicht dünner werden, von dem Rührspaten nicht tropfenweise, sondern als ein zusammenhängender Strahl abfliessen, auf eine kalte Stein- oder Metallplatte gegossen, zu einer dichten Gallerte erstarren. Die Seifenleimbildung wird befördert, wenn man nicht auf einmal, sondern nur nach und nach die Lauge zugibt. Nach den Untersuchungen von Mège-Mouriès kann man jedoch die ganze Laugenmenge auf einmal zusetzen, wenn man das Fett zuvor durch Eigelb, Galle, eiweissartige Körper oder Seife emulgirt oder in den kugelförmigen Zustand *(état globulaire)* versetzt hat. Wie Fr. Knapp und Fricke in ihren Untersuchungen über die Praxis der Seifendarstellung (1866 und 1873) gezeigt haben, ist es auf alle Fälle vortheilhaft, das Fett mit der erforderlichen Laugenmenge in Emulsion zu verwandeln, die Mischung längere Zeit ohne Erwärmen oder bei etwa 50° stehen zu lassen und die so auf kaltem Wege vorgebildete Seife durch eine kurze nachträgliche Behandlung in der Siedehitze nun zu vollenden. Aus Fricke's Arbeiten folgt, dass die auch in der Kälte mit emulgirtem Baumöl dargestellte Seife ganz auf demselben Grade der Sättigung war, wie die besten entsprechenden Seifen des Handels. Die Einführung der in Rede stehenden Methode in die Praxis scheint demnach wünschenswerth zu sein.

Nimmt man die Verseifung mit Natronlauge vor, so bedient man sich einer Lauge von 10 bis 12° B. (= 1,072 bis 1,088 spec. Gewicht). Nachdem die Verseifung erfolgt ist, schreitet man zum Aussalzen, welches darin besteht, der heissen Masse Kochsalz zuzusetzen. Man rechnet auf 100 Th. Talg 12 bis 16 Th. Salz. Die Masse wird im Sieden erhalten, bis der Seifenleim zu einer weissen griesartigen Masse geronnen ist und sich unter derselben eine klare Flüssigkeit, die sogenannte Unterlauge, abscheidet, welche abgelassen wird. Ist eine Vorrichtung zum Ablassen nicht vorhanden, so schöpft man die Seife in den Kühlbottich. Der Zweck des Aussalzens ist, die Kaliumseife durch das Kochsalz zum Theil in Natriumseife zu verwandeln, indem sich Chlorkalium bildet, das neben im Ueberschusse angewendetem Kochsalze in der Mutterlauge gelöst bleibt; ausserdem bewirkt das Aussalzen, dass die Seife von der Unterlauge und dadurch von einer Wassermenge befreit wird, welche die späteren Laugenzusätze bis zur Unwirksamkeit verdünnen würde. Der gewonnene Seifenleim kommt darauf in den Kessel zurück; es wird schwächere Lauge, die Abrichtelauge, darauf gegossen und bis zum Sieden erhitzt. Die Seife löst sich abermals zu einem klaren Leime auf, der aber zum grössten Theil aus Natronseifenleim besteht. Während des Siedens wird fortwährend Abrichtelauge zugegeben. Ehe dies aber geschieht, ist ein wiederholtes Aussalzen erforderlich. Früher, bei Anwendung roher und sehr unreiner Materialien, war man oft genöthigt, das Aussalzen vier bis fünf Mal zu wiederholen. Durch das Einkochen wird die Seife immer mehr und mehr concentrirt, sie wird zuerst weich, blasenwerfend (zach) und aufsteigend. Sobald das Schäumen aufhört, die Seife aufpoltert und im Kerne siedet, schöpft man sie von Neuem von der Unterlauge hinweg in die Kühlbütte. Der Zweck dieses zweiten Siedens ist, die Seife, welche bis dahin eine schaumige Beschaffenheit besass, zu einer gleichmässig geschmolzenen und blasenfreien Masse zu vereinigen. Diese Vereinigung befördert man, indem man die Masse vor dem Erkalten mit einem eisernen Stabe schlägt (Kerben der Seife). Durch das Schlagen wird die Seife marmorirt und erhält die sogenannten Mandeln oder Blumen. Die fertige Seife wird nun gefärbt. Zu diesem Zwecke bringt man sie noch flüssig in die Seifenform oder Lade, einen viereckigen Kasten aus Tannenholz, der zum Auseinandernehmen eingerichtet ist, und lässt sie darin erkalten. Der durchlöcherte Boden der Form ist mit Leinwand bedeckt, damit die der Seifenmasse noch beigemengte Lauge abfliessen kann. Nach dem Erkalten wird die Form auseinandergenommen, die fertige Seife mittels eines

Lineals abgetheilt und mit dem aus Draht gefertigten Seifenschneider in Tafeln oder Riegel geschnitten, die zum völligen Austrocknen einem luftigen Orte ausgesetzt werden. 100 Th. Talg geben durchschnittlich 166 Th. Seife, die an der Luft noch um 10 Proc. eintrocknet.

Da selbst durch wiederholtes Aussalzen eine vollständige Umwandlung der Kaliumseife in Natriumseife nicht stattfindet, so ist die gewöhnliche deutsche Kernseife immer mit einer grossen Menge Kaliumseife gemengt, welche ihr eine beim Gebrauch angenehme Geschmeidigkeit verleiht. Nach von A. C. Oudemans (1869) angestellten Versuchen wird sogar nur etwa die Hälfte des Kaliums durch Natrium ersetzt.

Olivenölseife. Die Olivenöl- oder Baumölseife (Marseiller, venetianische oder spanische Seife) wird in südlichen Gegenden, in denen der Oelbaum cultivirt wird, mit Olivenöl bereitet, zu welchem man häufig andere Oele, wie Leinöl, Mohnöl, Sesamöl, Erdnussöl, Baumwollsamenöl u. dgl. gesetzt hat. Man wendet bei der Herstellung der Baumölseife zwei Arten von Lauge an: die eine davon enthält nur Aetznatron und wird zum Vorsieden benutzt; die zweite enthält neben Aetznatron noch Kochsalz und dient zum Abscheiden des Seifenleims und zum Klarsieden der Seife. Das Vorsieden soll die Bildung einer Emulsion, aus Oel und verdünntem Alkali bestehend, bewirken; diese Emulsion befördert, wie man lange vor Mège-Mouriès' Untersuchungen wusste, die Seifenbildung, indem sie das mit Wasser nicht mischbare Oel in einem fein vertheilten Zustande enthält, wodurch die Berührungspunkte mit dem Alkali beträchtlich vergrössert werden. Um den Seifenleim von einem grossen Theil des mit der Natronlauge zugesetzten Wassers zu befreien, wendet man kochsalzhaltige Natronlauge an, durch welche sich der Seifenleim, ein Gemenge von fertiger Seife und Oelemulsion, von dem Wasser trennt (das Ausscheiden des Seifenleims). Die dritte Operation, das Klarsieden endlich, vollendet die Verseifung des Seifenleims. Durch die Anwendung von kochsalzhaltiger Natronlauge ist man im Stande, die Seifenmasse in einem solchen Zustande zu erhalten, in welchem sie Alkali aufnehmen kann, ohne jedoch dabei Wasser zu binden. Das Vorsieden geschieht mit einer Aetznatronlauge von 6 bis 9° B. (= 1,041 bis 1,064 spec. Gewicht) in grossen Kesseln mit geneigten Wänden und kupfernen Boden, welche gegen 7500 Kilogrm. fassen können. Man erhitzt die Lauge bis zum Sieden und setzt dann das zu verseifende Oel hinzu. Zur Beförderung der Verbindung wird von Zeit zu Zeit umgerührt. Die Masse gelangt bald ins Sieden und schäumt. Nach und nach nimmt der Schaum ab und verschwindet endlich gänzlich. Durch fortgesetztes Sieden erlangt die Masse Consistenz und es steigen schwärzliche Dämpfe auf, von der Zersetzung eines kleinen Theiles des consistenten Seifenleimes durch den überhitzten Kupferkessel herrührend; sowie dieser Zeitpunkt eingetreten ist, verdünnt man die Masse mit stärkerer Lauge von 20° B. (= 1,157 spec. Gewicht). Beabsichtigt man die Fabrikation von bläulich-weisser Seife, so setzt man gegen das Ende des Siedens etwas Eisenvitriol in den Kessel; je mehr man Eisenvitriol anwendet, desto dunkler fällt die blaue Farbe der Seife aus. Nachdem die Masse die gehörige Consistenz erlangt hat und vollkommen homogen geworden ist, ist die Operation des Vorsiedens beendigt. Wollte man die Verseifung nun dadurch zu vollenden suchen, dass man der Masse stärkere Lauge hinzusetzte, so würde man zu keinem Resultate gelangen, weil die grosse Wassermenge, welche man in Gestalt von Vorsiedelauge der Masse zuzusetzen genöthigt war, die starke Lauge bis zur Unwirksamkeit verdünnen würde. Es folgt daraus die Nothwendigkeit, diese Wassermenge abzuscheiden, was durch den Zusatz von kochsalzhaltiger Lauge geschieht. Durch das Aussalzen scheidet sich der Seifenleim in Flocken und zwar nach einigen Stunden so vollständig ab, dass die Unterlauge durch eine am Boden des Kessels befindliche Oeffnung, die gewöhnlich mit einem hölzernen Zapfen verschlossen ist, abgelassen werden kann. Nach dem Abziehen beginnt das Klarsieden der Seife mit kochsalzhaltiger Lauge von 18 bis 20°. Nachdem das Gemenge einige Stunden lang gekocht hat, wird die Unterlauge abermals abgezapft und durch neue kochsalzhaltige Lauge von 20 bis 28° ersetzt. Sobald die Lauge alles Alkali an das Oel abgegeben hat, wird die Unterlauge zum dritten Male abgezogen und neue Lauge zugegeben. Das Ablassen und Nachgiessen wird nach Umständen 4 bis 6 Mal wiederholt. Ist die Seife gargesotten, so hat sie den Oelgeruch verloren und einen angenehmen, entfernt an Veilchen erinnernden dafür angenommen. Der Kern auf der Hand plattgedrückt, breitet sich nach dem Erkalten zu einer festen, schuppigen Masse aus. Nach dem letzten Laugenzusatz soll das Sieden des Seifenleims während des Winters 10 bis 12 Stunden lang, während des Sommers 12 bis 18 Stunden lang fortgesetzt werden. Die gargesottene Seife erstarrt beim Erkalten zu einer blaugraugefärbten Masse, deren Farbe von Schwefeleisen (entstanden durch den zugesetzten Eisenvitriol und das Schwefelnatrium der Natronlauge) und Eisenseife herrührt. Diese bläuliche Färbung ist aber für das Auge nicht angenehm, man sucht deshalb diese Färbung in Adern hervorzubringen, was durch Marmoriren geschieht. Diese Eisenseife ist bei niedriger Temperatur in dem gargesottenen Seifenleime nicht löslich, sie scheidet sich deshalb beim ruhigen Stehen der Seifenmasse am Boden des Gefässes aus, während der obere Theil aus weisser Seife besteht. Rührt man nun die Seife, anstatt sie während des Er-

kaltens ruhig stehen zu lassen, zu der rechten Zeit um, so wird sich die gefärbte Eisenseife, anstatt sich am Boden abzusetzen, in der Masse verbreiten und bläuliche Adern bilden. In englischen Fabriken geschieht das Marmoriren dadurch, dass man zu der fast gargesottenen Seife eine concentrirte Lösung von roher schwefelnatriumhaltiger Soda setzt; durch Umrühren der vorher mit Eisenvitriol versetzten Masse entsteht die Marmorirung. Die fertige Seife wird aus dem Kessel genommen, in lange, hölzerne, etwas geneigt gestellte Formen geschöpft und in denselben erkalten gelassen. Nach acht bis zehn Tagen hat die Seife die erforderliche Beschaffenheit erlangt. Durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft gehen das Schwefeleisen und die Eisenseife allmählich in Eisenoxydseife über, wodurch die Adern oberflächlich eine bräunlich gelbe Färbung annehmen. Bei sorgfältiger Arbeit liefert eine Millerole Olivenöl (= 64 Liter oder 58 bis 60 Kilogrm.) 90 bis 95 Liter Kernseife. Bei der Fabrikation der weissen Oelseife ist der Gang derselbe, nur müssen Lauge und Oel besonders rein sein. Eine normale Marseiller Marmorseife soll enthalten:

	I.	II.
Fette Säuren	63	62
Alkali	13	11
Wasser	24	27
	100	100

Oelsäureseife. Die Oelsäureseife oder Oleïnseife wird aus der rohen Oelsäure dargestellt, die als Nebenprodukt der Stearinkerzenfabrikation auftritt, falls man sich zur Verseifung des Talgs und des Palmöles des Kalkes bedient. Die nach dem Destillationsverfahren erhaltene Oelsäure ist zur Seifendarstellung minder geeignet. Die Oelsäure wird entweder mit kohlensaurem Natrium oder mit Aetznatron in Seife übergeführt. Das erstere Verfahren hat den Uebelstand, dass durch die Kohlensäureabgabe ein starkes Aufschäumen stattfindet, was leicht ein Uebersteigen zur Folge hat. Nicht selten setzt man der Oelsäureseife, um ihr grössere Härte zu geben, 5 bis 8 Proc. Talg zu. 100 Kilogrm. bei der Kalkverseifung erhaltene Oelsäure geben 150 bis 160 Kilogrm. Seife. Durch Destillation gewonnene Säure gibt stets etwas weniger. Eine gute französische Oelsäureseife enthält:

Fette Säuren	66
Natron	13
Wasser	21
	100

Harztalgseife. Gelbe Harztalgseife. Das Colophonium und das gewöhnliche Fichtenharz verbinden sich in der Siedehitze leichter als die Fette mit Alkalien und selbst mit kohlensauren. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung ist aber nur uneigentlich Seife zu nennen. Sie hat keine Consistenz und kann nicht ohne Nachtheil zum Einseifen gebraucht werden. Ein ganz anderes Produkt wird erhalten, wenn man zu dem Harze eine gewisse Menge Talg mischt; man erhält dann die sogenannte gelbe Harztalgseife. Diese in England in grosser Menge fabricirte Seife ist in Wasser leicht löslich. Zu ihrer Darstellung bereitet man zuerst gewöhnliche Talgseife und erst wenn dieselbe gargesotten worden ist setzt man 50 bis 60 Proc. ausgesuchtes Harz hinzu. Man rührt die Masse um, bis das Harz vollständig aufgelöst und verseift ist. Der Seifenleim nimmt eine schöne gelbe Farbe an und wird etwas dünnflüssig und gleichartig. Ist gargesotten, so zieht man die Unterlauge ab und giesst den Seifenleim in einen Kessel, wo er mittels einer Lauge von 7 bis 8° geschmolzen und auf gleiche Weise wie die weisse Seife gereinigt wird. Es scheiden sich Eisen- und Thonerdeseife ab, der entstandene Schaum wird abgenommen und die Seife in hölzerne oder weissblechene Formen zum Erstarren gegossen. Man verbessert die braune Farbe der Harztalgseife gewöhnlich durch Zusatz von Palmöl zum Talg, wodurch die Seife auch einen angenehmen Geruch erhält. Das Palmöl wird gewöhnlich nur als Zusatz zum Talg benutzt, jedoch stellt man auch aus reinem Palmöl Seife unter gleichzeitigem Zusatz von Colophonium dar. Die in Deutschland häufig dargestellte Palmölseife ist hinsichtlich der Bereitung der Harztalgseife sehr ähnlich. Man verseift ein Gemenge von 2 Th. Talg und 3 Th. Palmöl mit Kali- oder Natronlauge auf die gewöhnliche Weise und mischt die fertige Seife mit einer Harzseife, aus 1 Th. Harz und der nöthigen Menge Kalilauge bereitet.

Gefüllte Seifen. Gefüllte Seifen. Die Thatsache, dass dem mit Natronlauge bereiteten Seifenleim eine gewisse Menge Wasser einverleibt werden kann, ohne sein Aussehen wesentlich zu beeinträchtigen, sowie das Bestreben des Publikums, den Bedarf an Seife so wohlfeil als möglich sich zu verschaffen, hat die Veranlassung gegeben, dass

viele Seifenfabrikanten nur noch gefüllte Seifen fabriciren und auf die Herstellung von Kernseife geradezu verzichten. Die gefüllten Seifen sind nicht so weit ausgesalzen, dass sich die Unterlauge von dem Seifenleim abgeschieden hätte; es bleibt demnach der ganze Kesselinhalt beisammen, um als Seife verkauft zu werden. Da die der Seife einverleibte Unterlauge nun wesentlich neben Glycerin und Salzen aus Wasser besteht, so ist demnach Wasser derjenige Stoff, durch den sich der Seifenfabrikant für den gesteigerten Preis der Fettsubstanzen schadlos zu halten sucht. Diese Art Seife, auch Eschweger Seife (Schweizerseife, künstliche Kernseife) genannt, erscheint in ihrem frischen, wasserreichen Zustande vollkommen hart und trocken und hat durch die geringere Menge des verwendeten Fettes einen im Vergleich mit der Kernseife geringeren Preis, ein Umstand, der ihr zahlreiche Freunde zugeführt hat. Man versteht es, aus 100 Kilogrm. Fettsubstanz über 300 Kilogrm. anscheinend guter und harter Seife zu erzielen.

Der Verlauf bei der Fabrikation der Cocosnussölseife ist ein etwas anderer, als bei den vorher erwähnten Seifen. Mit schwachen Laugen bildet das Cocosnussöl nicht jenes milchartige Gemisch, das man bei anderen Seifensorten bemerkt, sondern das Oel schwimmt als klares Fett obenauf, nur wenn durch fortgesetztes Sieden die Lauge die gehörige Consistenz erreicht hat, tritt die Verseifung ein und geht plötzlich und rasch vor sich. Deshalb wendet man zur Darstellung dieser Seifensorten sogleich eine starke Natronlauge an. Die Cocosnussölseife lässt sich nicht von der Unterlauge trennen, weshalb nie Kalilauge angewendet werden darf, weil sonst alles beim Aussalzen entstehende Chlorkalium mit in die Seife übergehen würde. Man muss, da hierbei eine Trennung der Seife von der Lauge nicht stattfindet, nur die genau nothwendige Menge Aetzlauge anwenden. Reine Cocosnussölseife erhärtet schnell. Sie ist weiss, alabasterartig, durchscheinend, leicht und gut schäumend, jedoch von widrigem Geruch, der bis jetzt noch durch kein Mittel entfernt werden konnte. Gegenwärtig wird indessen das Cocosnussöl nur selten für sich, sondern als Zusatz zu Palmöl und Talg verseift. Man kann auf diese Weise Seife ohne alles Sieden, durch blosse Erwärmung bis auf 80° durch Einleiten von Dampf bis zum Schmelzen des Fettes, mit starker Natronlauge und durch fleissiges Umrühren in kurzer Zeit darstellen (Seife auf kaltem Wege, chemische Seife). Die so erhaltene Seife ist, obgleich sehr wasserhaltig, hart und vollkommen trocken. Bei längerem, monatelangem Liegen an der Luft tritt allerdings eine nicht unbeträchtliche Gewichtsabnahme und eine geringe Volumenverminderung ein und es entstehen auf der Oberfläche reichliche Efflorescenzen. B. Unger (1869) schlug vor, die Eschweger Seife in folgender Weise darzustellen: Man verseift einerseits Palmöl mit Natronlauge und salzt wie gewöhnlich aus. Das Produkt ist Natriumpalmitat. Andererseits verseift man Cocosöl mit kohlensäurehaltiger Aetznatronlauge, fügt die Palmölseife hinzu und kocht. In der Regel nimmt man auf 2 Th. Palmöl 1 Th. Cocosöl. Auf 100 Th. Cocosöl rechnet man 14,3 Th. Aetznatron (Na_2O) und 12,8 Th. Natriumcarbonat. Letzteres ist unumgänglich nöthig zur Seifenbildung. Nach Unger's Ansicht besteht die Eschweger Seife aus 5 Mol. fettsaurem Natrium, 1 Mol. Natriumcarbonat und x Mol. Wasser. Den gefüllten Seifen gibt man häufig eine künstliche Marmorirung, welche natürlich nicht auf eine Bildung von Kern sich gründet, sondern eine einfache Färbung ist, die in folgender Weise ausgeführt wird: Man bringt die färbende Substanz (Eisenroth, Braunroth, Frankfurter Schwarz) in eine kleine Menge der Seife, so dass diese durch und durch gleichmässig gefärbt erscheint. Diese Masse wird nun abwechselnd mit der nicht gefärbten so in die Form geschöpft, dass Schichten von ungleicher Dicke sich bilden, denen durch Umrühren leicht eine Marmorirung ertheilt werden kann. Eine solche Marmorirung lässt sich indessen leicht von der durch natürlichen Fluss gebildeten unterscheiden.

Weiche Seifen. Wie oben erwähnt, bildet das Kali mit den Fetten, sowol mit den festen, als auch mit den Oelen, nur weiche Seifen (Schmierseifen), welche an der Luft nicht austrocknen, sondern aus derselben Wasser an sich ziehen und eine Gallerte bilden. In der Regel sind diese sogenannten Seifen unreine Lösungen von Kaliumoleat in überschüssiger Kalilauge, gemengt mit dem bei der Verseifung ausgeschiedenen Glycerin. Die weichen Seifen können daher nur mit Kalilauge bereitet werden, obgleich man aus praktischen Gründen fast immer einen Theil Kalium durch Natrium ersetzt. Das Aussalzen fällt hinweg, da sonst die weiche Seife in harte Natriumseife übergeführt würde; es erfolgt somit keine Trennung des Seifenleims von der Unterlauge,

die mit all' ihren Unreinigkeiten der Seife einverleibt bleibt. Salzt man dagegen mit Chlorkalium aus, so kann man die Seife, ohne ihr die weiche Beschaffenheit zu nehmen, von der Lauge trennen.

In Folge der grossen Löslichkeit und der alkalischen Beschaffenheit der weichen Seife, erhält sie für gewisse Anwendungen den Vorzug vor der Natriumseife, so unter Anderem zum Walken und Einfetten des Tuches und anderer Wollzeuge. Zur Herstellung der Lauge wendet man nie Holzasche, sondern immer die weit reinere Potasche an; man macht sie auf die gewöhnliche Weise mit Aetzkalk kaustisch und bereitet Laugen von verschiedenem Gehalt: die schwächere, sogenannte Verbindungslauge, darf blos Aetzkali enthalten, die stärkere, die Sprenglauge, enthält neben Aetzkali auch noch Kaliumcarbonat, da die Praxis gelehrt hat, dass die Verseifung der Oele leichter geschieht, wenn die Laugen eine gewisse Menge Kaliumcarbonat enthalten. Von den Fettarten wendet man folgende an: Thran (namentlich Südseethran), Hanföl, Rüböl, Leinöl und Leindotteröl. Die Wahl der Fette richtet sich theils nach dem Preise, theils nach der Jahreszeit; im Winter verarbeitet man die sogenannten weichen oder warmen Oele, welche bei 0° noch nicht gestehen wie das Hanföl, das Lein- und Leindotteröl, das Sommerrübsenöl u. s. w.; im Sommer dagegen die harten Oele, wie Winterrübsenöl, Südseethran und Häringsthran. Damit demnach die weiche Seife im Sommer keine zu weiche Beschaffenheit habe, muss in derselben mehr Kaliumpalmitat im Verhältniss zum Oleat sein als bei der Winterseife. Häufig verseift man ein Gemenge verschiedener Oele oder von Hanföl mit Palmöl oder Talg, von Thran und Talg u. s. w. Das Sieden der weichen Seife beginnt mit einer mässig starken Lauge von 8 bis 10 Proc. Kaligehalt, wobei sich anfänglich eine Art Emulsion bildet, die nach und nach ihre trübe Beschaffenheit verliert und zugleich mehr fadenziehend wird. Das Ueberschäumen der Seife wird durch Schlagen mit einem Rührscheit (das Wehren) verhindert. Sobald alles Kali der Lauge gebunden ist, wird neue und zwar stärkere Lauge zugesetzt und mit dem Sieden und dem Laugenzusatz fortgefahren, bis die Seife beim Erkalten nicht mehr trübe wird und zu einer klaren zähen Masse erstarrt. Enthält die Seife einen zu grossen Ueberschuss an Aetzkali, was am einfachsten durch den Geschmack wahrgenommen werden kann, so setzt man eine entsprechende Menge Oel zu. Nachdem das Vorsieden vorüber, beginnt das Klarsieden, durch welches das überschüssige Wasser entfernt werden soll. Zur Vermeidung des langwierigen Abdampfens ziehen es mehrere Fabrikanten vor, sogleich concentrirte Lauge zum Verseifen anzuwenden. Sobald die Seife während des Klarsiedens einen Theil des Wassers verloren hat, bemerkt man statt des blossen Aufwallens auf der Oberfläche die Bildung handgrosser Blätter, welche sich über- und ineinanderschieben (das Blättern der Seife). Nimmt eine herausgenommene Probe der Seife beim vollkommenen Erkalten auf einer Glasplatte eine so zähe Beschaffenheit an, dass sie von dem Glase abgezogen werden kann, so ist die Seife fertig.

Der Schmierseife kann eine ziemliche Menge Natronwasserglaslösung einverleibt werden, ohne dass ein Aussalzen eintritt oder die Seife ein verändertes Ansehen zeigt. In neuerer Zeit wendet man zum Füllen von Schmierseife auch Lösungen von Kaliumsulfat, ferner ein Gemenge von Alaun und Kochsalz oder auch Kartoffelstärke, Talk u. dgl. an, anscheinend ohne zu bedenken, dass ein solches Verfahren Betrug ist.

Verschiedene andere Seifen.

Verschiedene andere Seifen. Andere weiche Seifen sind eine aus Schweinefett dargestellte, welche mit dem ätherischen Oele der bittern Mandeln oder der Mirbanessenz (Nitrobenzol) versetzt als Mandelseife kosmetischen Zwecken dient; ferner eine in England versuchsweise fabricirte Fischseife aus Fischen, Talg und Harz. Die sogenannte Knochenseife ist nichts als ein Gemenge von gewöhnlicher Harz- und Cocosnussölseife mit Knochengallerte. Zur Fabrikation dieser Seife werden Knochen mit Salzsäure behandelt, um das darin enthaltene Calciumphophat aufzulösen und die zurückbleibende, mit Wasser gut ausgewaschene Gallerte zu dem Seifenleim während des Siedens gegeben. Eine andere Art Knochenseife ist die Liverpool-Armenseife, welche sämmtliche Bestandtheile der Knochen, also nicht nur die Gallerte, sondern auch die Knochenerde enthält. Die Kieselseife ist gewöhnliche Oel- oder Talgseife, in welche man, um sie ersparender zu machen, Kieselerde eingerührt hat. Anstatt der Kieselerde setzt man auch gepulverten Bimsstein hinzu und erhält die Bimssteinseife. An vielen Orten stellt man gegenwärtig die Kieselseife dar, indem man die Kieselerde nicht mechanisch, sondern als Wasserglaslösung der Seife zumischt.

Wasserglascomposition.

Unter der Bezeichnung Wasserglascomposition (oder weisse Schmierseife) wird in neuerer Zeit von den vereinigten rheinischen Wasserglasfabriken in Ludwigshafen eine weiche weisse Masse in den Handel gebracht, welche als Waschmittel empfohlen wird. Nach Schelhass ist die Zusammensetzung dieses Präparates folgende:

fette Säuren	12,00
Kieselsäure	18,07
Natron	7,12
Glycerin	2,84
Wasser	59,95
	99,98

Die Wasserglascomposition ist danach eine Oelseife, wahrscheinlich Cocosnussölseife, versetzt mit einer sehr concentrirten Wasserglaslösung und Glycerin, parfümirt durch etwas Nitrobenzol (Mirbanessenz). Nach H. Meidinger wird sie bereitet durch Zusatz von 3 Proc. Glycerin und 12 Proc. Fettsäuren zu gewöhnlicher concentrirter Wasserglaslösung. Die Fettsäure wird natürlich in Seife umgewandelt; ihr Zusatz bezweckt, das Gemisch in eine Emulsion zu verwandeln, ihr eine gallertartige Beschaffenheit zu ertheilen, sie greifbar zu machen; zugleich befördert sie beim Waschen die Schaumbildung. Beim Waschen der Hände mit dem Präparat gelangt die Haut leicht in einen Zustand der Rauhigkeit, die Poren sind mit einem weissen Pulver angefüllt, welches erst durch wiederholtes Auswaschen mit reinem Wasser zu entfernen ist.

Toilettenseifen.

Toilettenseifen. Man stellt die Toilettenseife auf dreierlei Weise dar, nämlich:

1) durch Umschmelzen von Rohseife,
2) durch die sogenannte kalte Parfümirung von fertiger geruchloser Seife,
3) durch direkte Bereitung.

Die Methode des Umschmelzens wird einfach so aufgeführt, dass man die feingehobelte Seife unter fortwährendem Umkrücken in einem Kessel schmilzt und nach dem vollständigen Schmelzen der Seife die Riechstoffe zusetzt und das Ganze gehörig mischt, ehe man es in die Form bringt. Nach dem Verfahren der kalten Parfümirung wird die kalte geruchlose Seife in Riegel geschnitten, diese werden auf einer Maschine in Späne verwandelt, mit den Riechstoffen übergossen, mit den Farbstoffen versehen und zwischen Walzen malaxirt, bis die Seife gleichmässig gefärbt und parfümirt erscheint. Die Maschine verwandelt die Seifenmasse in breite Tafeln von beliebiger Dicke. Bei der direkten Bereitung der Toilettenseifen wird der aus den reinsten Materialien selbst bereiteten Seife das Aroma und der Farbstoff in noch weichem Zustande einverleibt. Als Materialien wendet man an Schwefelkadmium für Gelb, Zinnober, Corallin und Fuchsin für Roth, die violetten Theerfarben für Violett, Ultramarin für Blau, eine Lösung von Krümelzucker in Lauge für Braun oder besser Caramel.

Anwendung der Seife.

Anwendung und Wirkungsweise der Seife. Die Seife wendet man bekanntlich an zum Reinigen der Haut, der Wäsche, der Tuche, der Wollzeuge, zum Bleichen, als Schmiermittel, zur Darstellung lithographischer Tinte u. s. w. Die reinigende Eigenschaft der Seife steht im engen Zusammenhange mit der grossen Benetzbarkeit ihrer wässerigen Lösung für die meisten Körper, die dadurch mit der Seife in innige Berührung kommen. Das Seifenwasser dringt in die Gespinnste und Gewebe weit leichter und vollständiger als Wasser ein und verdrängt die auf der Oberfläche der zu reinigenden Körper verdichtete Luftschicht. Früher schrieb man die Wirkung der Seife vielfach dem in ihr enthaltenen Alkali zu und die Frage, warum man nicht lieber geradezu Alkalien, kohlensaure oder ätzende, anwende, wurde dahin beantwortet, dass freies Alkali wohl im Allgemeinen zu ätzend sein möchte. Das Alkali, obwohl es durch seine Verbindung mit den fetten Säuren wesentlich milder geworden ist, hat doch seine Fähigkeit nicht verloren, sich mit Schmutz mancherlei Art, namentlich mit fettigen Substanzen zu verbinden. Die chemische Erklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens lässt sich in der von Chevreul beobachteten Thatsache finden, dass sich die neutralen Salze der Alkalien der fetten Säuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure) bei ihrer Auflösung in Wasser zersetzen, wobei saures fettsaures Salz sich unlöslich ausscheidet, während ein basischfettsaures Alkalisalz gelöst bleibt. A. Fricke (J. 1873. 449) erhielt bei einer Seife durch Zersetzung mit Wasser:

$$\text{Seife}\left\{\begin{array}{lr}\text{Fette Säuren} & 89{,}55\\ \text{Natron} & 10{,}45\end{array}\right. = \left\{\begin{array}{l}\text{Unlösliches}\left\{\begin{array}{lr}\text{Fette Säuren} & 91{,}36\\ \text{Natron} & 8{,}64\end{array}\right.\\ \text{Lösliches}\left\{\begin{array}{lr}\text{Fette Säuren} & 86{,}51\\ \text{Natron} & 13{,}49\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Durch das basisch-fettsaure Alkali wird die anhängende Unreinigkeit von der Faser entfernt und durch die ausgeschiedenen fettsauren Salze eingehüllt und so ein erneutes Niederschlagen derselben verhindert. Der Seifenschaum hält die Schmutztheilchen ebenfalls suspendirt. Die Fettsäuren in der Seife sind als Einhüllungsmittel und Träger der Alkalien anzusehen, wie zugleich als Schutzmittel gegen den Uebergang der Alkalien in den kohlensauren Zustand.

Seifenprobe. Seifenprobe. Je grösser in einer gegebenen Seife die Menge der eigentlichen fettsauren Alkaliverbindung ist, desto grösser ist ihr Werth. Eine normale Seife sollte neben dem fettsauren Alkali und kleinen Mengen von Glycerin nur noch freies Wasser enthalten und es gibt demnach die Wasserbestimmung schon einen werthvollen Anhaltepunkt der Bestimmung des Werthes der Seife. Da es nun der Seifenfabrikant in seiner Macht hat, je nach der Natur der angewendeten Fettsubstanzen aus 100 Th. Fett 300 Th. anscheinend guter und harter Seife zu fabriciren, so zeigt sich die Wichtigkeit der Wasserbestimmung. Die nach dem Austrocknen der Seife zurückbleibende Substanz muss, wenn die untersuchte Seife als Kernseife verkauft worden war, neutrales fettsaures Alkali sein und darf weder freies Alkali, noch Kochsalz, noch unverseiftes Fett enthalten. Das Vorhandensein von freiem Alkali, nach W. Stein durch Calomel, durch Quecksilberchlorid, nach Naschold auch durch Mercuronitrat nachweisbar — ist in den meisten Fällen nachtheilig, in einzelnen wieder vortheilhaft; unverbundenes Fett dagegen verhindert die Bildung von reichlichem Seifenschaum und ertheilt der Seife nach einiger Zeit einen ranzigen Geruch. Die zum Zwecke der Verfälschung der Seife zugesetzten Stoffe wie Thon, Barytweiss, Kreide, Stärkemehl, Wasserglas bleiben beim Behandeln der Seife mit heissem Alkohol ungelöst zurück.

Leeds (J. 1884. 1199) gibt folgende Anleitung zur Untersuchung der Seife (siehe Tabelle S. 350).

Unlösliche Seifen. Unlösliche Seifen. Alle Seifen, welche nicht Kali oder Natron zur Base haben, sind in Wasser unlöslich. Die Calciumseife spielt eine wichtige Rolle in der Stearinkerzenfabrikation. Man erhält sie entweder durch Verseifen von Fett mit Kalkhydrat oder Aetzkalk oder durch Zerlegen von in Wasser löslicher Seife mit einem löslichen Kalksalze; sie bildet sich daher fortwährend, wenn Seife in hartem Wasser gelöst werden soll. Die Barymund die Strontiumseife sind der Calciumseife sehr ähnlich. Magnesiumseife bildet sich nur schwierig auf direktem Wege, indirekt bildet sie sich unter Anderem beim Auflösen von gewöhnlicher Seife in Meerwasser. Die Aluminiumseife ist eine der wichtigsten unlöslichen Seifen; Thonerde verseift die Fette nicht, wenn man aber Kalium- oder Natrium-Aluminat anwendet, so bildet sich Aluminiumseife. So schlägt Jarry vor, Holz durch Tränken mit Aluminiumoleat oder -stearat vor Feuchtigkeit zu schützen. Das in den letzten Jahren vielfach zur Anwendung gekommene Mittel, Zeuge durch Behandeln mit Aluminiumacetat und dann mit Seifenlösung wasserdicht zu machen, beruht gleichfalls auf der Bildung von Aluminiumseife. Beim Aviviren der Farben mit Thonerdesalzen gebeizter und gefärbter und bedruckter Zeuge mit einer Lösung von Seife bildet sich auch Aluminiumoleat, das auch zuweilen als Leim in der Papierfabrikation Anwendung findet. Lieber (J. 1882. 1029) empfiehlt Aluminiumpalmitat. Die Manganseife wird durch Zersetzen von Mangansulfat mit gewöhnlicher Seife oder durch Auflösen von Mangancarbonat in Oelsäure durch Kochen dargestellt. Sie findet als Siccativ Anwendung. Die Zinkseife, durch doppelte Zersetzung aus Zinksulfat und Seife oder durch Verseifen aus Zinkweiss (Zinkoxyd) mit Olivenöl oder Fett in der Wärme dargestellt, bildet eine gelblichweisse Masse, die, nach der ersten Methode erhalten, schnell zu einer zerreiblichen Masse eintrocknet, durch Verseifen von Zinkweiss bereitet dagegen als pflasterähnliche Substanz (Zinkpflaster) erscheint. Die Zinkseife bildet sich ferner bei der Anwendung von Zinkweiss als Oelfarbe. Die Bleiseife (Bleipflaster) wird durch Verseifen von Bleiglätte oder Bleiweiss mit Olivenöl oder durch Zersetzung von Bleiacetat mit löslicher Seife erhalten. Eine gelblichweisse pflasterähnliche Masse, die auch in dem Bleiglättfirniss enthalten ist. Die Zinnseife, durch doppelte Zersetzung von Zinnchlorür oder Zinnchlorid mit Seife erhalten, bildet sich beim Aviviren der mit Zinnlösung vorgebeizten und mit Krapppräparaten ausgefärbten Zeuge. Die Kupferseife entsteht durch Fällen von Kupfervitriollösung mit Seife; sie ist eine grüne, trockene und spröde werdende, wenig in Alkohol, leichter in Aether und Oelen lösliche Masse, welche man auch durch Kochen von Oelsäure mit Kupfercarbonat darstellen kann. Sie macht einen Bestandtheil des Glühwachses aus. Ein Gemenge von Kupfer- und Eisenseife, durch Fällen einer Lösung von Kupfer- und Eisenvitriol mit Seife dargestellt, dient mit Bleiglättfirniss und Wachs zusammengeschmolzen, um Gypsabgüssen einen sehr dauerhaften grünen, bronzeähnlichen Ueberzug zu geben. Die Quecksilberseife, aus Quecksilberchlorid, und Seife dargestellt, ist klebrig, schwierig trocknend, weiss, wird durch Luft und Licht grau und in der Wärme flüssig; ist schwer in Alkohol, leicht in Oel löslich. Nach den Versuchen von Deyeux liefert Quecksilberlösung mit Oel und Wasser gekocht Quecksilberpflaster. Quecksilberseife findet sich ferner in alter Quecksilbersalbe und Quecksilberpflaster der Officinen, während die frisch bereiteten Präparate das Quecksilber metallisch und höchst fein zertheilt enthalten. Die Silber-, Gold- und Platinseife, durch doppelte Zersetzung dargestellt, haben bis jetzt keine Anwendung gefunden. Die Goldseife verdient jedoch zur Erzeugung von Glanzvergoldung auf Porzellan, die Silberseife als haarschwärzendes Mittel Beachtung.

<table>
<tr><td colspan="10">Wäge 5 Grm. Seife ab, trockne bei 110°. Der Verlust entspricht dem Wassergehalte. Behandle mit Petroleumäther.</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Die Lösung enthält unverbundenes Fett, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei 110° getrocknet und gewogen wird.</td><td colspan="9">Der Rückstand besteht aus Seife und Mineralbestandtheilen. Behandle mit Alkohol.</td></tr>
<tr><td colspan="4">Die Lösung enthält Seife (Fettsäuren, Harz, gebundenes Alkali), Glycerin und freies Alkali. Gib 2 bis 3 Tropfen Phenolphtaleïn zu und titrire, wenn nöthig mit Normal-Schwefelsäure. Der Verbrauch an letzterer würde dem freien Alkali entsprechen und als NaOH berechnet werden. Füge Wasser in grossem Ueberschusse zu, verjage den Alkohol durch Kochen, zersetze mit überschüssiger Normal-Schwefelsäure, koche, filtrire und wasche.</td><td colspan="5">Rückstand: Soda, Kochsalz, schwefelsaures Natron, Wasserglas, Stärke und unlöslicher Rückstand. Nimm mit 60 Kubikcentim. Wasser auf.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Das Filtrat enthält das gebundene Alkali und Glycerin. Der Ueberschuss der Schwefelsäure wird mit Normal-Natron zurücktitrirt.</td><td colspan="2" rowspan="2">Der Rückstand besteht aus den Fettsäuren und Harz. Trockne bei 110° und wäge. Löse einen aliquoten Theil in 20 Kubikcentim. starkem Alkohol, setze Phenolphtaleïn zu und verseife mit Natron in geringem Ueberschuss. Koche, lasse erkalten, fülle mit Aether zu 100 Kubikcentimeter auf, zersetze durch Zugabe von fein gepulvertem Silbernitrat, schüttle 10 Minuten lang und lasse absetzen.</td><td colspan="4">Filtrat: Na_2CO_3, NaCl, Na_2SO_4 und Wasserglas. Theile in 4 gleiche Theile.</td><td rowspan="3">Rückstand: Stärke und unlöslicher Rückstand. Trockne und wäge. Invertire die Stärke, bestimme den gebildeten Zucker mit Fehling'scher Lösung, rechne auf Stärke um und ziehe deren Gewicht von dem Gesammtgewicht des unlöslichen Rückstandes ab, um die Mineralbestandtheile zu erhalten.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Der Rest der verbrauchten Schwefelsäure entspricht der Menge des vorhanden gewesenen gebundenen Alkalis und wird als Na_2O berechnet.</td><td rowspan="2">Nach der Titrirung verdunste auf dem Wasserbade bis zur Trockne, behandle mit absolutem Alkohol, verdunste die alkoholische Lösung im tarirten Schälchen, trockne und wäge das so erhaltene Glycerin.</td><td rowspan="2">Na_2CO_3 Titrire mit Normal-Schwefelsäure und berechne das Na_2CO_3.</td><td rowspan="2">NaCl Titrire mit Silberlösung oder wäge als Chlorsilber und rechne um auf NaCl.</td><td rowspan="2">Na_2SO_4 Wäge als $BaSO_4$ und berechne als Na_2SO_4.</td><td rowspan="2">Wasserglas; zersetze mit Salzsäure, scheide die Kieselsäure ab und bestimme 1. die Kieselsäure, 2. das Natron.</td></tr>
<tr><td>Der Niederschlag besteht aus stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Silberoxyd.</td><td>Die Lösung enthält harzsaures Silber. Von derselben werden 50 Kubikcentim. abfiltrirt, mit 20 Kubikcentim. Salzsäure (1 : 2) zersetzt, das Chlorsilber absetzen gelassen und ein aliquoter Theil der ätherischen Lösung in tarirter Schale verdunstet. Trockne bei 110° und wäge. Der Rückstand besteht aus Harzsäure, welche für je 10 Kubikcentim. verdunstete Lösung noch etwa 0,00235 Grm. Oelsäure enthält. Durch Abzug des Harzes von der Gesammtmenge desselben mit den fetten Säuren erhält man das Gewicht der letzteren.</td></tr>
</table>

Borsäure und Borax.

Borsäure. Die B o r s ä u r e kommt in der Natur vor in dem Sassolin H_3BO_3, ferner in folgenden Mineralien:

Boracit (Magnesiumborat mit Chlormagnesium) S. 154	mit 62,5	Proc.	Borsäure
Rhodicit (Calciumborat)	„ 30—45	„	„
Tiza oder Boronatrocalcit (auch in den Mineralien Franklandit und Ulexit vorkommend)	„ 30—44	„	„
Hydroboracit	„ 47	„	„
Tinkal oder Borax (Natriumborat)	„ 36,53	„	„
Datholith (Boro-Silicat)	„ 18	„	„
Botryolith (desgl.)	„ 20,35	„	„
Axinit (desgl.)	„ 2—6,6	„	„
Turmalin (Schörl, desgl.)	„ 2—11,8	„	„

In geringer Menge kommt die Borsäure auch in vielen Mineralwässern und im Meerwasser vor. Der Larderellit (Ammonborat) und der Lagonit (Ferriborat), die beide in geringen Mengen in den mittelitalienischen Borsäuredistrikten gefunden wurden, haben nur mineralogisches Interesse.

Die Borsäure findet sich als Sassolin in mehreren vulkanischen Gegenden, besonders auf einer der liparischen Inseln (Volcano) in Gesellschaft von Schwefel, in den heissen Quellen von Sasso bei Siena und vor allem in einem Landstrich zwischen Volterra und Massa maritima in den italienischen Provinzen Pisa und Grosetto, in welchem an vielen Punkten borsäurehaltige Wasserdämpfe aus Klüften und Spalten des Bodens (Soffioni) hervorströmen. H ö f f e r und M a s c a g n i wiesen zuerst 1776 die Borsäure in diesen Dämpfen nach. Es bilden sich kleine Sümpfe (*Fumacchi*, *Fumarole*, *Soffioni*, *Mofetti*) und die Ausbeute dieser Lagoni wurde für Toscana eine reiche Erwerbsquelle. Die Borsäurelagunen liegen zerstreut auf einem Raume von etwa sechs Meilen im Umfange. Seit 1818 wurden künstliche Lagunen angelegt, um die Borsäure der Soffioni fabrikmässig zu gewinnen. Die ersten Lagunen entstanden am Monte Cerboli im Cecinathale und somit war der Grund gelegt zu dem Orte, welcher später nach dem Besitzer L a r d e r e l, Larderello (früher *Lagoni di Monte Cerboli*) genannt wurde. Später entstanden noch mehrere andere Borsäurefabriken, so zu Lustignano (früher *Lagoni rossi*), Castelnuovo (*di Val di Cecina*), Serrazano (früher *Lagoni zolforei* oder *Bulicami di Leccia*), Sasso, Monterotondo (früher *Lagoni delle Pianacce*), Il Lago (aus den Fabriken San Federigo, San Eduardo und la Collachia bestehend), von denen eine jede 8, 15, 17, 30 selbst 35 Lagunen besitzt. Es wird die Hitze der Soffioni zum Abdampfen der Borsäurelösung angewendet. 1839 betrug die Produktion der Borsäure auf den Werken der Erben L a r d e r e l's 717 333 Kilogrm., 1867 betrug sie 2 350 000 Kilogrm. Seit 1854 ist die Borsäuregewinnung in Mittelitalien in ein neues Stadium getreten, indem auf die Anregung hin von G a z z e r i in Florenz durch D u r v a l künstliche Soffioni angelegt werden dadurch, dass man einfach in den borsäurehaltigen Grund bohrte. D u r v a l hatte in der Nähe von Monte rotondo auf Tiefe von 50 bis 60 Meter (1862) bereits 18 künstliche Soffionen erbohrt, welche jährlich über 200 000 Kilogrm. Borsäure liefern.

Der Boden der natürlichen Lagunen in Mittelitalien ist aus Schlamm gebildet, der durch ein scheinbares Sieden ununterbrochen bewegt wird, eine Erscheinung, die von der unausgesetzten Bildung von Fumarolen herrührt. In der Regel finden sich die Mündungen der Dampfquellen an den tiefsten Stellen der Thäler; das daraus durch Abkühlung condensirte Wasser verbreitet sich dann über das umliegende Terrain und bildet daraus einen Sumpf, in welchem sich alle in den Fumarolen enthaltenen verdichtbaren Stoffe absetzen. Nach einer Untersuchung von P a y e n bestehen die Dämpfe der Fumarolen aus durch Abkühlung v e r d i c h t b a r e n und

nicht verdichtbaren Stoffen. Die ersteren bestehen aus Wasser, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat, Eisenchlorür, Salzsäure, organischer Substanz, einem ätherischen Oele von Fischgeruch, Thon, Sand und kleiner Menge von Borsäure; der nicht condensirte gasförmige Theil der Fumarolen bestand aus

Kohlensäure	0,573
Stickstoff	0,348
Sauerstoff	0,0657
Schwefelwasserstoff	0,0133

Den Angaben Payens, dass die Fumarolen fast keine Spur von Borsäure enthielten, zuwider, fand C. Schmidt, dass in den Fumarolen, noch ehe sie in das Wasser der Lagunen treten, Borsäure enthalten sei, dass die unmittelbar ohne Wasserzutritt verdichteten Dämpfe Borsäure neben Kohlensäure und Ammoniak in grosser, Schwefelwasserstoff in kleiner Menge enthalten. Die Fumarolenflüssigkeit enthält ungefähr 0,1 Proc. Borsäure. Aehnliche Emanationen wie in den Maremmen Toscanas hat man neuerdings in Californien und in Nevada beobachtet.

Theorie der Bildung der natürlichen Borsäure.

Dumas und mit ihm Payen stellten zur Erklärung der Bildung der vulkanischen Borsäure die Hypothese auf, dass im Innern der Erde ein Lager von Schwefelbor (B_2S_3) sich befinde, welches, wenn es mit dem Meerwasser in Berührung kommt, sich mit dem Wasser zur Borsäure und Schwefelwasserstoff umsetze. Allerdings ist eine Schwefelwasserstoffentwickelung in den Lagunen stets zu bemerken, welche aber vielleicht nur in einem zufälligen Zusammenhange mit der Borsäure steht. P. Bolley erklärte die Bildung der Borsäure und des Sassolins aus dem Verhalten des Borax zu Salmiak, da sich ebenso wie der Borax, auch der Boracit, Datholith, Turmalin und Axinit verhält. In vulkanischen Gegenden ist bekanntlich das Vorkommen des Salmiaks etwas sehr Gewöhnliches; es bedürfe daher nur zur Borsäurebildung des gleichzeitigen Vorkommens eines solchen Minerals. Bei überschüssigem Salmiak wird nämlich der Borax vollständig in Chlornatrium und Borsäure zerlegt, wahrscheinlich geschieht dasselbe auch bei andern Borsäureverbindungen. Die Hypothese Bolley's nimmt zur Erklärung der Bildung der vulkanischen Borsäure den Salmiak, ebenfalls ein vulkanisches Produkt, zu Hülfe, welches indessen, andern Beobachtungen zufolge, nicht vor der Borsäure schon da war, sondern sich gleichzeitig mit derselben bildete. Nach R. Wagner befindet sich im Erdinnern Borstickstoff (BN), welcher ebenso wie der von Wöhler künstlich dargestellte durch heisse Wasserdämpfe in Borsäure und Ammoniak zerlegt wird. Auch Warington (1854) und Popp (1870) leiten die Entstehung der Borsäure und des Ammoniaks in Vulkanen aus der Zersetzung von Borstickstoff durch Wasserdämpfe ab; ersterer will an der Borsäure und dem Salmiak von der liparischen Insel Vulcano noch unzersetzten Borstickstoff gefunden haben. Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch durch die Zerlegung borsäurehaltiger Gesteine durch Salzsäure oder Schwefelsäure in vulkanischen Gegenden sich Borsäure bilden kann. Neuerdings (1862) neigt sich Becchi mehr der Ansicht zu, dass die Borsäure das Resultat der Zersetzung von Calciumborat sei. Specielle Versuche haben ihn gelehrt, dass ein Strom überhitzten Dampfes über rothglühendes Calciumcarbonat geleitet, reichliche Mengen von Borsäure mit sich fortreisst. In den Serpentinen und Kalkgesteinen, welche in der Nähe der Soffioni sich finden, hat C. Schmidt allerdings Borsäure nachgewiesen. Das gleichzeitig auftretende Ammoniak hält er für ein Produkt der stickstoffhaltigen organischen Körper, die in reichlicher Menge in den Gebirgen Toscanas vorkommen. Der letzteren Ansicht neigt sich auch C. M. Kurtz (1874) zu. In jüngster Zeit endlich (1878) sprach sich L. Dieulafait über die Bildung der Borsäure in Mittelitalien dahin aus, dass die vulkanische Erdwärme die Wasserdämpfe befähige, das in der Tertiärformation vorhandene Chlormagnesium unter Freiwerden von Salzsäure zu zersetzen, welche ihrerseits wieder die Boracite zerlege, so dass die frei gewordene Borsäure mit den Wasserdämpfen auf die Erdoberfläche gelangt. Diese Anschauungsweise hat viel für sich, doch erklärt auch sie nicht das gleichzeitige Auftreten von Ammoniak.

Gewinnung der Borsäure.

Um die Borsäure zu gewinnen, stellt man über den natürlichen Zerklüftungen, aus welchen sich die Fumarolen entwickeln, oder den künstlichen von Durval angelegten Soffionis, mit Wasser angefüllte Behälter (künstliche Lagunen) her, in welche soviel als möglich Soffioni münden. Die Soffioni verdichten sich in diesem Wasser. Sobald das Wasser die nöthige Menge von Borsäure aufgenommen hat, wird sie aus den verschiedenen Lagunen in eine grosse gemauerte Cisterne

abgelassen. Aus dieser Cisterne fliesst die Lösung in die Abdampfpfannen. Zum Abdampfen der Borsäurelösung benutzt man die Wärme derjenigen Soffioni, welche wegen ungünstiger Lage sich nicht zur Anlegung von Lagunen eignen. Man umgibt die Dampfquellen mit einem hölzernen Kamin und leitet sie in gemauerten unterirdischen Kanälen unter die Abdampfbatterien. In den Pfannen setzen sich noch verschiedene Unreinigkeiten, namentlich Gyps ab. Sobald die Lösung ein spec. Gewicht von 1,070 bis 1,08 bei 80° zeigt, bringt man sie in hölzerne, mit Blei ausgefütterte Krystallisirgefässe, in welchen sich die Borsäure krystallinisch absetzt; man lässt in Körben die Mutterlauge abtropfen und trocknet sie in einem Trockenofen, der ebenfalls durch die Wärme der Soffioni geheizt wird.

Auf vorstehende Weise wird im Allgemeinen in Mittelitalien die Borsäure gewonnen. Es lassen sich aber nicht alle Borsäure führenden Gegenden nach dem gewöhnlichen Verfahren ausbeuten; man hat deshalb zur Gewinnung der Borsäure aus dem Wasser des Monte rotondo-Sees mit Erfolg ein neues Verfahren eingeführt. Der Borsäuregehalt dieses Wassers betrug ursprünglich nur etwa $^1/_{2000}$ und wegen dieses geringen Gehaltes wurde dasselbe nicht zur Borsäuregewinnung benutzt. Die Umgebung des Sees lässt hier und da schwache Dampfströme hervortreten, die, wenn sie in gewöhnlicher Weise benutzt worden wären, keine erhebliche Menge von Borsäure gegeben haben würden; das Abdampfen des Wassers mittels Brennmaterial war aber bei dem geringen Gehalt desselben nicht statthaft. Der See wurde daher mit einem Graben umgeben, der das Quellwasser, welches sonst in den See floss, sowie den grössern Theil des sonst in den See fliessenden Regenwassers, auffängt. In Folge dieser Einrichtung enthält das Wasser des Sees nun etwa 0,2 Proc. Borsäure, also in gleichem Gewichte 4 Mal so viel als früher. Man hat ferner durch die oben erwähnten Durval'schen Bohrlöcher (künstliche Soffioni) der toscanischen Borsäuregewinnung mächtig Vorschub geleistet. In neuester Zeit endlich hat man eine Verbesserung des Betriebes dadurch eingeführt, dass man einen Theil der Dämpfe aus den natürlichen und künstlichen Soffioni verdichtet und mit der so erhaltenen Flüssigkeit die Lagunen speist. In dem Grade, als der Verbrauch der Borsäure zugenommen hat, macht man bezüglich ihrer Reinheit immer grössere Ansprüche. Früher begnügte man sich mit einer Säure, welche 70 bis 80 Proc. Borsäurehydrat enthielt, gegenwärtig will man nur gereinigte Säure, die höchstens 10 Proc. Unreinigkeiten enthält. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren und Behandeln der Lösung mit Thierkohle. Clouet schlägt vor, die rohe Borsäure behufs ihrer Reinigung mit 5 Proc. gewöhnlicher Salpetersäure zu vermischen, die Masse einige Stunden lang liegen zu lassen und sie dann in einem Ofen zu erhitzen. Durch diese Behandlung werden sowol die organischen Stoffe als auch die Ammoniaksalze, welche in der rohen Borsäure enthalten sind, zerstört und verflüchtigt, und man erhält aus derselben einen viel reineren Borax als bei der Anwendung der rohen Säure. Ausser Toscana liefert die Insel Vulcano Borsäure in den Handel; man schätzt die von Vulcano stammende Borsäuremenge auf 3000 Kilogrm. jährlich. Ehedem, als die Borsäure nur mehr pharmaceutische Verwendung fand, bereitete man die Borsäure, indem man 1 Th. Borax in 4 Th. siedendem Wasser löste und $^1/_3$ Th. Schwefelsäure oder besser $^1/_2$ Th. Salzsäure von 1,2 spec. Gewicht zusetzte. Die Säure scheidet sich dabei beim Erkalten ab und wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

In Nevada (namentlich in Esmeralda und Churchhill) stellt man die Borsäure aus der dort massenhaft vorkommenden Tiza (mit 42 Proc. Borsäure) her, indem man dieses Mineral mit Schwefelsäure aufschliesst und die Mischung in einer Bleipfanne zu einem steifen Brei abdampft, der nach dem Erkalten in bis zum Rothglühen erhitzten Cylindern mit überhitztem Wasserdampfe behandelt wird. Die Dämpfe nehmen die Borsäure mit sich fort und setzen sie in mit Blei ausgekleideten Condensationskammern ab. Damit die Borsäure frei von Schwefelsäure erfolgt, bringt man in den oberen Theil des Cylinders Koksstückchen, welche die entweichende Schwefelsäure in Schwefligsäure umwandeln. Auch durch Zersetzung der in den Lagern des Perusalpeters sich findenden Borsäuremineralien Ulexit und Franklandit mit Salzsäure stellt man neuerdings Borsäure dar (vgl. J. 1878. 503). In neuerer Zeit sucht Becchi in ähnlicher Weise die toscanische Borsäure durch Sublimation zu reinigen. Nach einer von C. M. Kurtz gegebenen Notiz wird zunächst das Ammonsulfat durch Rösten zerstört und dann die Borsäure in eisernen Retorten bei Rothglut sublimirt. In grossen hölzernen Condensationskammern sind Tücher ausgespannt, an denen sich die Borsäure absetzt. Die Kosten der Sublimation sind jedoch so hoch, dass von einer Anwendung dieser Raffinationsmethode vorläufig abgesehen werden muss.

In 100 Th. käuflicher toscanischer Borsäure fand H. Vohl (1866):

Borsäure	45,1996	48,1314
Krystallwasser	34,8916	38,0610
Angezogenes Wasser	4,5019	1,5240
Schwefelsäure	9,6135	7,8161
Kieselsäure	0,8121	0,0861
Sand	0,2991	0,4151
Eisenoxyd	0,1266	0,0431
Manganoxydul	0,0031	Spuren
Thonerde	0,5786	0,1736
Kalk	0,0109	Spuren
Magnesia	0,6080	Spuren
Kali	0,1801	0,4134
Ammoniak	2,9891	3,0890
Natron	0,0029	Spuren
Chlornatrium	0,0918	0,0321
Organische Substanzen und Verlust	0,0918	0,0449

Eigenschaften und Verwendung der Borsäure. Die gereinigte krystallisirte Borsäure, H_3BO_3, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, verliert bis über 100° erhitzt einen Theil ihres Krystallwassers, ohne zu schmelzen ($H_3BO_3 - H_2O = HBO_2$, wobei sie in Metaborsäure übergeht), während der Rest erst in der Glühhitze und Schmelzen unter starkem Aufblähen ausgetrieben werden kann. Nach dem Erkalten erscheint die geschmolzene Säure (B_2O_3) als ein durchsichtiges, hartes, sprödes Glas von 1,83 spec. Gewichte und einer Härte, die zwischen 4 und 5 liegt. Durch jähes Abkühlen härtet sie sich und verhält sich im gehärteten Zustande wie Hartglas; wie letzteres befindet sich die geschmolzene Borsäure in ausgedehntem Zustande und beim Beschädigen gewisser Stellen gehärteter Borsäureplatten zerspringt die ganze Masse. Mit Wasser zusammengebracht, hydratirt sich die geschmolzene Borsäure langsam. 1 Th. Borsäure löst sich in 25,6 Th. Wasser bei 15° und in 2,9 Th. bei 100°. Eine bei 8° gesättigte Lösung hat ein spec. Gewicht von 1,014. Die Borsäure ist eine feuerbeständige Säure und treibt, mit schwefelsauren Salzen erhitzt, aus letzteren die Schwefelsäure aus. Mit Alkoholdämpfen und mit Hochdruckwasserdämpfen verflüchtigt sie sich. Sie ertheilt der Alkoholflamme eine grüne Färbung. In chemischer Hinsicht verhält sie sich der Kieselsäure sehr ähnlich. Die Borsäure wird hauptsächlich zur Fabrikation des Borax, zum Glasiren gewisser Porzellanarten und als Zusatz zur Masse einiger Thonarten, in wässeriger Lösung mit Schwefelsäure vermischt zum Tränken der Dochte bei der Stearin- und Paraffinkerzenfabrikation verwendet. Ausserdem dient sie zum Färben des Goldes, zum Aetzen von Eisen und Stahl zum Zweck der Verzierung; zur Darstellung von Flintglas und künstlichen Edelsteinen. Seit dem Jahre 1859 benutzt man auch die Borsäure bei der Fabrikation desjenigen Chromoxydhydrates, welches unter dem Namen Smaragdgrün, Pannetier's Grün, *Vert-Guignet*, im Handel sich findet. Die fleischconservirenden Eigenschaften der Borsäure finden in den schwedischen Präparaten Aseptin und Amykos Verwerthung. Nach Dodé (1873) soll die Borsäure statt der Fluorwasserstoffsäure zum Glasätzen Anwendung finden können.

Borax. Der Borax oder das borsaure Natrium, $Na_2B_4O_7$, findet sich fertig gebildet in der Natur in einigen alpinischen Seen in den Schneegebirgen von Indien, China, Persien, auf Ceylon, namentlich in dem See Teschu-Lumbu in Gross-Thibet, welcher fünfzehn Tagereisen von dem Orte gleiches Namens liegt und früher grosse Mengen von Borax lieferte. Ausserdem kommt er (neben Tiza) an der Grenze der Salpeterfelder in Peru und Bolivien und (wie es scheint in unerschöpflicher Menge) im *Borax Lake* [1]) und im *Pyramid Lake* (letzterer in Humboldt-County, Nevada) und in Californien vor. Der durch freiwillige Verdunstung durch die Sonnenwärme aus dem Wasser der Boraxseen herauskrystallisirte Borax wurde früher in grosser Menge unter dem Namen Tinkal, Tinkana, Swaga oder Pounxa in Europa eingeführt. Er erschien in kleinen sechsseitigen mehr oder minder abgeplatteten Krystallen, die bisweilen farblos, bald aber auch gelblich oder grünlich waren und immer eine erdige Rinde zeigten, die sich fettig anfühlte und seifenähnlich roch. Die Raffinirung des rohen Borax ge-

1) Das Wasser des Borax-Sees hat (nach einer Analyse von Moore von 1870) ein spec. Gewicht von 1,027 und enthält in 1 Liter 35,23 Grm. feste Bestandtheile, darunter 3,96 Grm. Borax.

schah in Venedig, welches lange Zeit ausschliesslich im Besitz des Geheimnisses der Raffinationsmethode war, und später in Holland. Am Boraxsee oder *Clear Lake* in Nevada wird der boraxhaltige Schlamm aus dem See durch Baggern gewonnen, an der Sonne getrocknet und dann ausgelaugt [1]). Er kommt nach Europa in 50 Kilo-Kisten-Packung unter dem Namen Nevada-Borax (vgl. J. 1877. 410; 1878. 418).

Die Reinigung des Tinkal und des Nevada-Borax lässt sich auf verschiedene Weise ausführen. Nach der älteren Methode bringt man ihn auf einen Spitzbeutel und wäscht ihn mit einer Lösung von Natron, welche 5 Proc. davon enthält, so lange, als die Flüssigkeit noch gefärbt hindurchläuft; durch dieses Auswaschen wird der Borax von der anhängenden Fettsubstanz befreit, welche mit der Soda zu einer im Wasser leicht löslichen Seife zusammentritt. Nachdem der Borax gut abgetropft ist, löst man ihn in siedendem Wasser und gibt auf 100 Th. des zu raffinirenden Salzes 12 Th. krystallisirtes Natriumcarbonat zu und filtrirt dann die Lösung. Nach dem Filtriren wird die Lösung durch Abdampfen bis auf 18 bis 20° B. gebracht und in hölzernen, mit Blei ausgefütterten Gefässen krystallisiren gelassen. Damit keine Krystallkrusten, sondern einzelne, wol ausgebildete Krystalle sich bilden, ist es nothwendig, dass die Flüssigkeit sehr langsam sich abkühle. Nach einem andern Verfahren übergiesst man denselben mit einer kleinen Menge kalten Wassers und setzt nach und nach unter Umrühren 1 Proc. Kalkhydrat hinzu. Nach einiger Zeit wird siedendes Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit durchgeseiht. Es bleibt hierbei die Fettsubstanz, welche den Tinkal verunreinigte, als unlösliche Calciumseife zurück. Zu der Flüssigkeit setzt man 2 Proc. Chlorcalcium, seiht wieder durch, dampft die Flüssigkeit ab und lässt krystallisiren. Clouet zertheilt den Tinkal, um ihn zu reinigen, zu Pulver, mischt ihn mit 10 Proc. Natriumnitrat und calcinirt die Mischung bei mässigem Feuer in einer gusseisernen Pfanne, wobei die Fettsubstanzen zerstört werden. Man löst die calcinirte Masse nachher in Wasser auf und trennt die Lösung von der zurückgebliebenen Kohle, worauf man aus ihr durch Abdampfen und Krystallisiren ohne Weiteres rohen Borax erhält.

Borax aus Borsäure

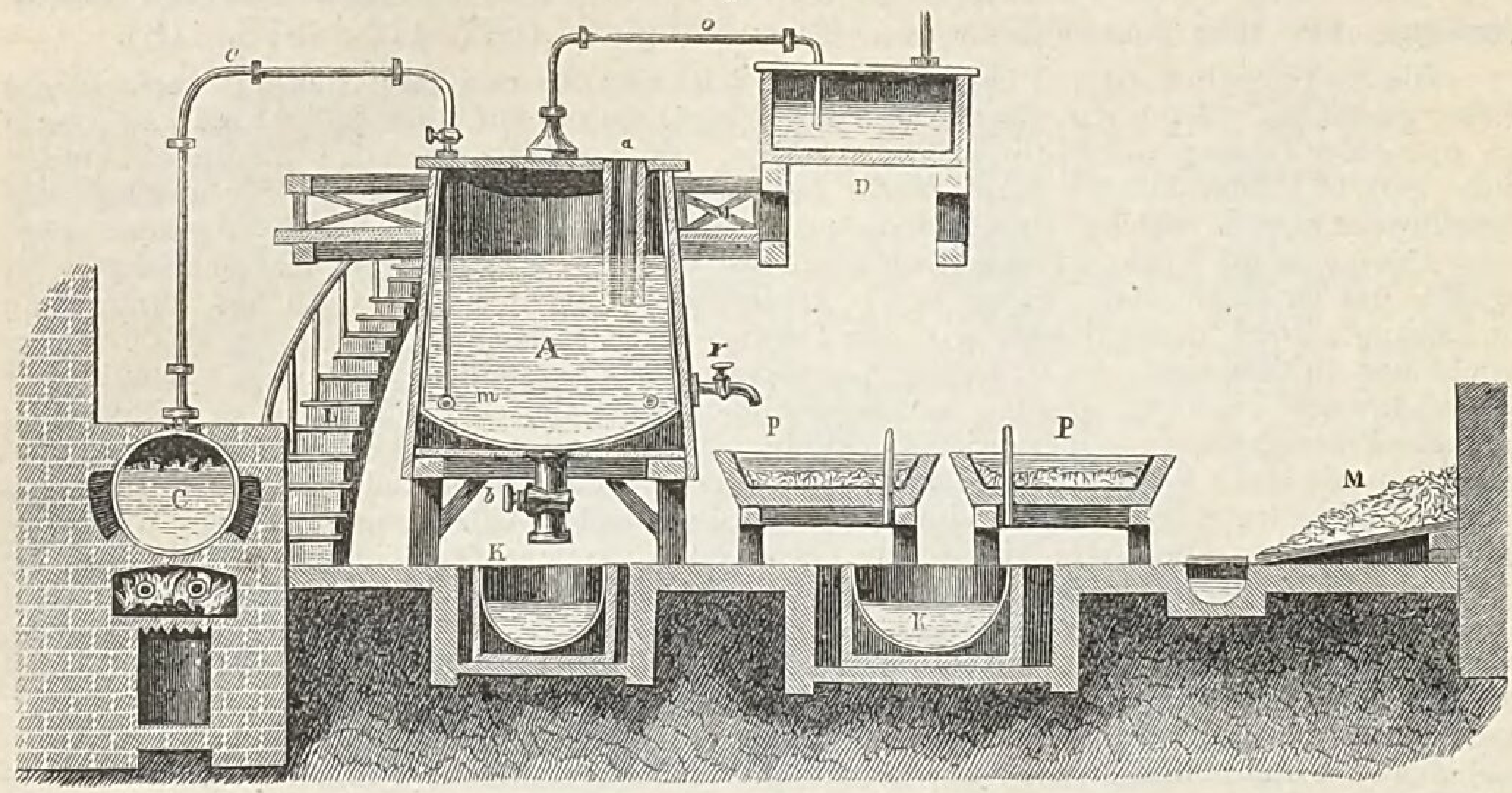
Seit d. J. 1818 begann in Frankreich die Fabrikation von Borax mittels Borsäure, wodurch sich der Preis des Borax um $^3/_4$ erniedrigte. Je nach dem Wassergehalt des krystallisirten Borax und seiner Krystallform unterscheidet man 1) den gewöhnlichen (natürlichen oder künstlichen) oder prismatischen Borax, $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$. 2) den octaëdrischen Borax, $Na_2B_4O_7 . 5H_2O$, welcher nur die Hälfte des Krystallwassers des prismatischen Borax enthält.

Die Fabrikation des prismatischen Borax geschieht auf folgende Weise: Man löst in einem mit Bleiblech ausgefütterten Bottich *A* (Fig. 174 S. 356), 1300 Kilogrm. krystallisirtes Natriumcarbonat in etwa 1500 Liter Wasser und erhitzt bis zum Sieden. Der Dampfkessel *C* dient zur Bildung der Wasserdämpfe, die durch das Dampfrohr *c* in den Bottich geleitet werden und bei *m* ausströmen. Durch die Hähne *b* und *r* wird die Flüssigkeit aus *A* abgelassen. Durch das weite Rohr *a*, welches durch einen Deckel genau verschlossen werden kann, trägt man die aufzulösenden Substanzen ein. Nachdem die Lösung vor sich gegangen und die Flüssigkeit siedet, wird die Borsäure in Mengen von etwa 5 Kilogrm. eingetragen. Neben der Kohlensäure entwickeln sich auch kleine Mengen von Ammoncarbonat, welche durch das in dem Deckel des Apparates *A* befindliche Ableitungsrohr *o* in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure gelangen, von welcher das Ammoniak zurückgehalten wird. Zur Sättigung der erwähnten Menge Soda hat man gegen 1200 Kilogrm. roher Borsäure nothwendig. Die siedend gesättigte Lösung zeigt 21 bis 22° B. und hat eine Temperatur von 104°. Wäre sie dichter, so setzt man etwas Wasser hinzu; zeigte sie sich dagegen zu verdünnt, so löst man eine kleine Menge von rohem Borax in ihr auf, um sie bis auf 21° B. zu bringen. Die Lösung bleibt in dem Bottich *A* ruhig stehen, damit sich alle unlöslichen Substanzen daraus abscheiden. Die geklärte Lauge gelangt dann durch den Hahn *r* in die Krystallisirgefässe *P*, der abgeschiedene Schlamm durch *b* in das untergesetzte Gefäss *K*. Die Krystallisirgefässe sind aus Holz und mit Bleiblech ausgefüttert. Nach 2 bis 3 Tagen ist die Krystallisation beendigt. Die Mutterlauge wird aus allen Krystallisirbottichen in das Gefäss *H* gelassen. Die Krystalle kommen zum Abtropfen auf die geneigte Ebene *M*. Der so erhaltene Borax erscheint in kleinen zerbröckelten Krystallen, welche behufs der Reinigung umkrystallisirt werden müssen. Die hierbei gewonnene Mutterlauge dient zum Lösen neuer Mengen von Soda. Nach drei bis vier Operationen enthält die Mutterlauge eine genügende Menge Glaubersalz, um aus den Laugen sich krystallinisch ab-

1) Die Boraxfabrikation am *Clear Lake* liefert täglich 2000 Kilogrm. Borax.

scheiden zu können. Zu diesem Behufe lässt man die Lauge bis auf 30° sich abkühlen. Da die Löslichkeit des Glaubersalzes in Wasser bei einer Temperatur von 33° ihr Maximum erreicht, so ist es klar, dass die Krystallisation des Glaubersalzes erst beginnen kann, sobald die des

Fig. 174.

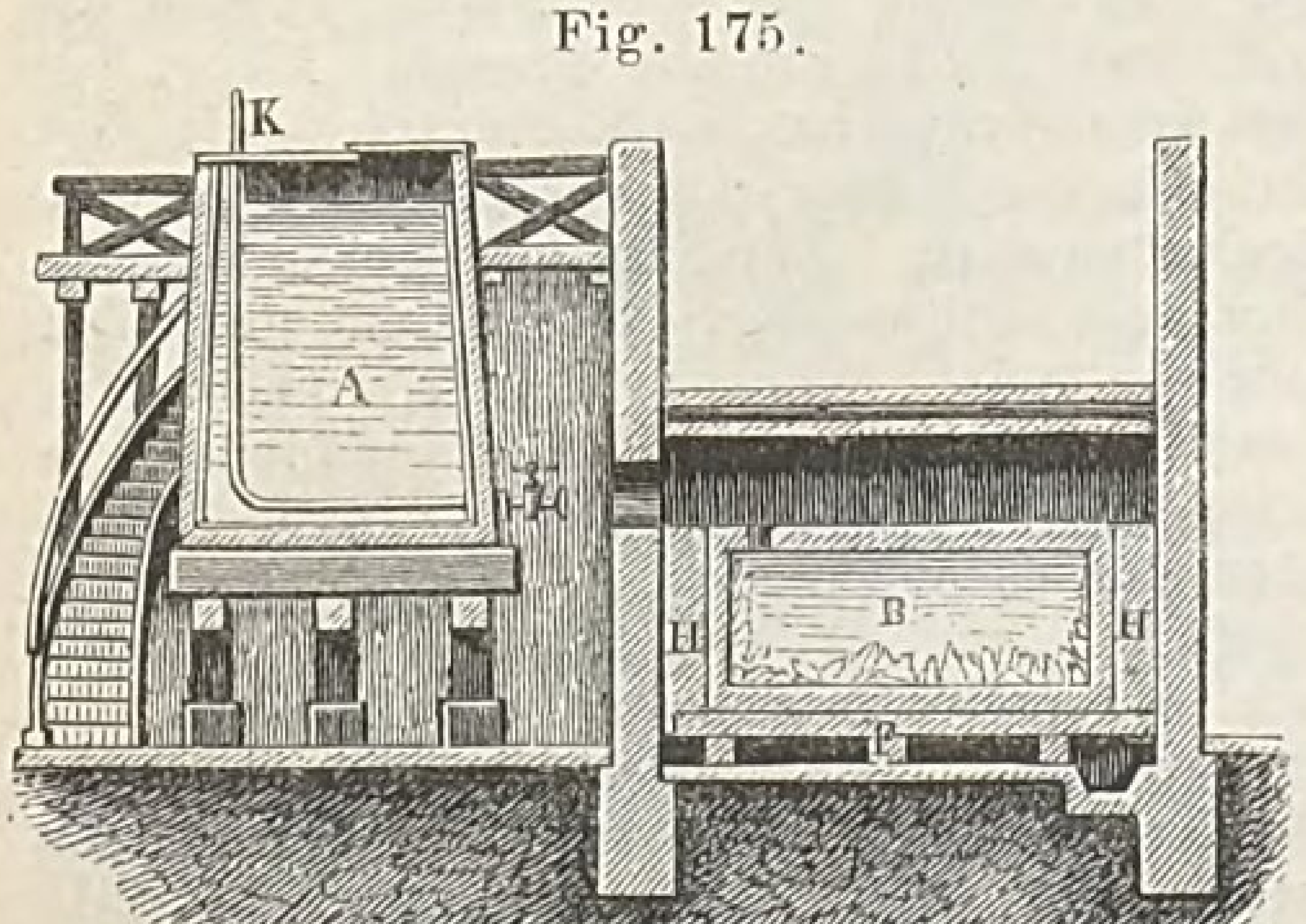


Borax beendigt ist. Nach der Krystallisation des Glaubersalzes gibt die in einem eisernen Kessel abgedampfte Mutterlauge noch eine Krystallisation von Borax, deren Mutterlauge wieder auf Glaubersalz verarbeitet wird. Die letzten Mutterlaugen geben beim Eindampfen bis zur Trockne eine Salzmasse, die in der Glasfabrikation noch benutzt werden kann. Bischof wirft (in seiner chemischen Geologie) mit Recht die Frage auf, ob es nicht vortheilhafter sein möchte, dem Wasser der Lagunen Natron zuzusetzen und an Ort und Stelle in Toscana Borax darzustellen, als in Frankreich und Liverpool aus der toscanischen Borsäure Borax zu fabriciren. Es würde auch dadurch der Verlust an Borsäure vermindert, welcher in Larderel's Fabrikanlagen durch deren Verflüchtigung entsteht. Jean macht den Vorschlag, in der Boraxfabrikation das Natriumcarbonat durch Schwefelnatrium zu ersetzen und das sich bei der Boraxbildung entwickelnde Schwefelwasserstoffgas auf Schwefelsäure oder auf Schwefel zu verarbeiten.

Reinigen des Borax.

Um den rohen Borax zu reinigen, löst man ihn in dem mit Blei ausgefütterten hölzernen Bottich *A* (Fig. 175), welcher durch eingeleitete Wasserdämpfe erhitzt wird. Man füllt den Bottich mit Wasser und hängt den zu reinigenden Borax in einem Drahtsiebe unter die Oberfläche der Flüssigkeit. Auf je 100 Th. Borax setzt man 5 Th. krystallisirtes Natriumcarbonat hinzu und fährt mit dem Auflösen neuer Mengen fort, bis die Lauge 22° B. zeigt. Nachdem die Lösung durch Absetzen sich geklärt hat, lässt man sie durch den Hahn *C* in das Kühlschiff *B* fliessen. Um jeden Verlust an Lauge zu verhüten, besteht der Boden unter *B* aus wasserdichtem Cement, und ist geneigt, damit die etwa verschüttete Lauge in einen Kanal abfliesse. Die Krystallisirgefässe bestehen aus starkem Holz und enthalten im Innern ein Bleigefäss; sie werden mit der Lauge bis auf 3 Centimeter vom Rande ange-

Fig. 175.



füllt und mit einem Deckel dicht verschlossen. Beim Erkalten entsteht nun durch Verdichtung der Wasserdämpfe auf der Oberfläche der Lauge eine geringe Wasserschicht, wodurch der Entstehung kleiner Krystalle auf der Oberfläche vorgebeugt wird. Geschähe dies nicht, so würden diese Krystalle zu Boden fallen und sich daselbst zu Krystallkrusten vereinigen. Da man grosse Krystalle zu erhalten sucht, so muss die Abkühlung der Flüssigkeit möglichst langsam geschehen. Zu diesem Zwecke sind die Zwischenräume *H* mit einem schlechten Wärmeleiter, gewöhnlich mit Wolle (Schackenwolle) ausgestopft.

Die Krystallisation erfordert je nach der Temperatur der äusseren Luft 16 bis 18 Tage. Nach dieser Zeit hat die Lauge immer noch eine Temperatur von 27 bis 28⁰. Wollte man die Flüssigkeit noch weiter sich abkühlen lassen, so würden auch fremde Stoffe mit dem Borax sich abscheiden. Die Mutterlauge wird dann mit Hülfe eines Hebers möglichst schnell von den Krystallen abgezogen und in flache Krystallisirgefässe gegeben, wo sich noch kleine Krystalle bilden. Die in dem Gefässe *B* erzielten grossen Boraxkrystalle werden mit Hülfe eines Schwammes von der anhängenden Mutterlauge befreit; darauf wird das Krystallisirgefäss schnell wieder mit dem Deckel bedeckt. Ohne diese Vorsichtsmaassregel würden die Krystalle zu schnell abkühlen und Sprünge und Zerklüftungen erhalten. Nach einigen Stunden bricht man die Krystalle aus dem Gefässe heraus, ohne jedoch dabei die Krystalle und das Blei der Gefässe zu beschädigen. Die Krystalle werden auf hölzernen Tafeln getrocknet und nach dem Sortiren verpackt. Früher pflegte man den Krystallen zuvor durch Rütteln in Sieben die abgestumpften Kanten und Ecken, und das weisse Pulver, womit der raffinirte Tinkal in Folge des Transportes überzogen war, zu geben, da die Consumenten darin Kennzeichen einer guten Qualität zu sehen glaubten. Gegenwärtig ist dieses Vorurtheil besiegt.

In englischen Fabriken wendet man (nach G. Lunge) bei der Darstellung von Borax aus Borsäure folgendes Verfahren an: Man schmilzt die rohe Borsäure mit ihrem halben Gewichte calcinirter Soda auf dem Herde eines Muffelofens ein; die Masse frittet zunächst und geräth dann in schaumigen Fluss, wobei sie fortwährend durch Rührkrücken umgearbeitet wird. Das Ammoniak, welches als schwefelsaures Salz einen erheblichen Bestandtheil der rohen Borsäure ausmacht, entweicht bei diesem Processe, mit Kohlensäure verbunden, durch eine Oeffnung im Gewölbe des Ofens nach einer Verdichtungskammer. Die aus dem Ofen kommende Schmelze wird in eisernen Kesseln in der Wärme ausgelaugt, die Lösung durch Absetzen von den suspendirten Theilchen geklärt und dann in kleineren Gefässen möglichst langsam abgekühlt, um schöne Krystalle zu erhalten.

Borax aus Tiza. In neuerer Zeit stellt man Borax aus dem natürlichen Calciumborat oder Calciumnatriumborat (Tiza, Boronatrocalcit, Ulexit, Franklandit), $Na_2B_4O_7 + 2CaB_4O_7 + 18H_2O$, dar, welches in grosser Menge aus den Staaten Californien und Nevada, ferner aus Tarapaca in Peru, von der Westküste Afrikas, aus Griechenland und von Windsor auf Clifton in Neuschottland in Form von Knollen von Haselnussgrösse bis zur Grösse eines Gänseeies in den Handel gelangt. Da die Aufschliessung des Minerals mit Schwefelsäure nur ungenügende Resultate gegeben, so wendet man (nach den Vorschlägen von Lunge) zur Darstellung von Borax aus Tiza die Zersetzung mit Salzsäure an. Zu dem Ende übergiesst man das gemahlene und geschlämmte Material mit zwei Dritteln seines Gewichtes käuflicher Salzsäure und der doppelten Menge Wasser, und digerirt in mässiger Wärme, noch besser bei Siedehitze, so lange, bis die Zersetzung vollständig ist, was bald eintritt. Besonders zu Ende der Digestion muss man die Wärme steigern, um sicher alle Borsäure in Lösung zu behalten; auch muss man zu diesem Zwecke das verdampfte Wasser bis auf sein ursprüngliches Volumen ergänzen. Man lässt nun in der Hitze absetzen und trennt die klare Lösung von dem unbedeutenden Rückstande durch Absetzen oder Abhebern. Beim Erkalten krystallisirt die Borsäure fast vollständig heraus, während Chlornatrium und Chlorcalcium in der Mutterlauge bleiben, nebst einer geringen Menge überschüssiger Salzsäure. Die angegebene Menge von zwei Dritteln des Minerals an Salzsäure bezieht sich übrigens auf einen Mittelgehalt desselben von 40 Proc. an Borsäure und muss bei erheblicher Abweichung davon entsprechend abgeändert werden. Die herauskrystallisirte Borsäure lässt man abtropfen, presst oder schleudert sie aus, wäscht sie einmal mit kaltem Wasser, schleudert sie nochmals aus und erhält sie dann fast vollkommen rein, so dass sie nach der Behandlung mit Soda schon bei der ersten Krystallisation reinen Borax gibt. Die Rückstände von der Digestion mit Salzsäure sammelt man an und behandelt sie noch einmal für sich mit heisser Salzsäure. In der Mutterlauge von der Borsäurekrystallisation, welche mit den anderen Salzen fast gesättigt ist, bleibt so wenig Borsäure, dass ihre Gewinnung kaum lohnen dürfte; man kann sie aber auch noch hieraus fast vollständig durch Niederschlagen mit Kalk erhalten. — Die Aufschliessung des Boronatrocalcits mit Soda bietet vielfache Schwierigkeiten dar, doch wird sie in England

fabrikmässig ausgeübt. Auch die Stassfurter Boracite oder Stassfurtite werden zur Darstellung von Borax verwendet.

Der prismatische Borax bildet fast farblose und durchsichtige Krystalle von 1,75 spec. Gewicht, welche sich in 12 Th. kaltem und 2 Th. siedendem Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auflösen. An der Luft verwittern die Krystalle nur oberflächlich, zerspringen meistens beim Erwärmen und blähen sich dann zu einer schwammigen Masse auf (calcinirter Borax), die in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glase (Boraxglas) schmilzt, welches aus der Luft nur sehr langsam Wasser aufnimmt und dabei seine Durchsichtigkeit verliert.

Octaëdrischer Borax.

Der octaëdrische Borax, $Na_2B_4O_7 . 5H_2O$, wird auf folgende Weise erhalten: Man löst prismatischen Borax in siedendem Wasser, bis die siedende Lösung 30° B. (= 1,260 Vol.-Gewicht) zeigt. Darauf überlässt man die Flüssigkeit einer langsamen und regelmässigen Abkühlung. Wenn die Temperatur bis auf 70° gesunken ist, fangen die octaëdrischen Krystalle an sich zu bilden und dies dauert fort, bis die Temperatur nur noch 56° beträgt. Von dieser Zeit an gibt die Mutterlauge nur noch prismatische Krystalle. Versäumt man die Mutterlauge zu gehöriger Zeit abzugiessen, so erhält man ein Gemenge von prismatischem oder octaëdrischem Borax. Buran verfährt bei Darstellung des octaëdrischen Borax auf ähnliche Weise. Er verdampft die Auflösung bis zu 32° B. (= 1,282), darauf verschliesst er den Kessel, um die Abkühlung möglichst zu verlangsamen.

Indischer Tinkal und chinesischer halbraffinirter Borax soll bisweilen aus octaëdrischem Borax bestehen. Der octaëdrische Borax kommt im französischen Handel unter dem Namen calcinirter Borax, Juwelierborax, Rindenborax u. s. w. vor. Er unterscheidet sich von dem prismatischen Borax ausser durch die Krystallform und den Wassergehalt dadurch, dass er ein Vol.-Gewicht von 1,81 hat und die Krystalle eine weit grössere Härte besitzen, denn der gewöhnliche Borax wird durch den octaëdrischen geritzt. Der prismatische Borax zerklüftet sich und zerspringt schon bei einem Temperaturwechsel, der 15° beträgt, der octaëdrische aber behält unter gleichen Umständen seinen Zusammenhang. Während der gewöhnliche Borax im Wasser sowohl als in feuchter Luft durchsichtig bleibt und in trockener Luft an der Oberfläche verwittert, werden die Krystalle des octaëdrischen Borax, dem Wasser und der feuchten Luft ausgesetzt, undurchsichtig, wobei sie nach und nach fünf Moleküle Wasser aufnehmen und in den prismatischen Borax übergehen. Beim Erhitzen schmilzt er leicht und bläht sich während des Schmelzens weit weniger auf als der prismatische Borax.

Anwendung des Borax.

Die Anwendung des Borax ist eine sehr mannigfaltige. Geschmolzener Borax hat die Eigenschaft, bei hoher Temperatur Metalloxyde zu lösen und mit denselben durchsichtige, meist gefärbte Gläser zu bilden, so wird z. B. Borax durch Kobaltoxydul blau, durch Chromoxyd grün gefärbt. Auf diese Eigenschaft, welche man in der analytischen Chemie zum Erkennen und Unterscheiden gewisser Metalloxyde vor dem Löthrohr benutzt, ist auch seine Anwendung zum Löthen basirt. Der Borax ist ferner ein häufiger Bestandtheil des Strass, einiger Glassorten und Emails, sowie vieler Glas- und Porzellanfarben. In grösster Menge benutzt man ihn zur Glasur der feineren Fayence und anderer Thonwaaren, auch zuweilen als Zusatz zur Masse gewisser Thonarten. Bei der Ausscheidung vieler Metalle aus ihren Erzen kann der Borax als Flussmittel benutzt werden; in der That benutzt man den rohen Borax in Südamerika (unter dem Namen Quemason) zum Kupferschmelzen. Der Borax bildet mit Schellack (in dem Verhältniss von 1 Th. Borax auf 5 Th. Harz) einen in Wasser löslichen Firniss, welcher in der Hutfabrikation (gewöhnlich mit Anilinschwarz gemengt, wenn es sich um schwarze Hüte handelt) zum Seifen der Filzhüte Anwendung findet; mit (völlig fettfreiem) Caseïn gibt er eine Flüssigkeit, welche sich durch grosse Klebekraft auszeichnet und anstatt einer Lösung von arabischem Gummi oder als Leim gebraucht werden kann. Man hat ferner den Vorschlag gemacht, den Borax statt der Seife zum Entschälen der Seide, statt der Soda bei der Wäsche zu verwenden. In der Zeugdruckerei und Färberei hat man ihn wiederholt zur Fixation der mineralischen Mordants (namentlich Thonerde und Eisenoxyd), endlich auch als Surrogat des Kuhkothbades anzuwenden vorgeschlagen. In neuerer Zeit dient der Borax in ansehnlicher Menge zur Bereitung des Glanzstärkepräparates (zum Steifen und Glänzen der Wäsche). In Folge seiner Eigenschaft, die Fette zu emulsiren, kann der Borax zur Darstellung der Weissbäder dienen. Mit einer Lösung von arabischem Gummi gibt Borax eine sehr consistente Gallerte. Nach Clouet ist ein Gemenge von Borsäure und Kalium- oder Natriumnitrat in manchen Fällen ein besseres Flussmittel, als Borax. Er nimmt 100 Th. Borsäure und 100 Th. Kalium- oder Natriumnitrat, befeuchtet das Gemenge mit etwa 10 Proc. Wasser und lässt es in einem

emaillirten eisernen Kessel flüssig werden, worauf er es auf Bleiplatten giesst. Nach dem Erkalten bildet die Masse weisse krystallinische Platten, die in den Handel gebracht werden können. Die mit Kaliumnitrat-bereitete Masse ist namentlich für die Fabrikation von Krystallglas, die mit Natriumnitrat dargestellte für die Emailfabrikation geeignet. Borax ist das zweckmässigste Mittel zur Vertilgung der Schwaben *(Blatta germanica* und *Periplaneta orientalis).* Wässerige Boraxlösung ist — ob mit Erfolg, sei dahingestellt — zum Imprägniren des Holzes behufs seiner Conservation in Vorschlag gebracht worden. Das Zink- und Manganborat findet als Siccativ in der Firnissbereitung Anwendung.

Thonerdepräparate.

Alaun. Allgemeines.

Der Alaun ist ein aus Aluminiumsulfat, Kalium- oder Ammonsulfat und Krystallwasser bestehendes Salz, welches je nach der Natur des darin enthaltenen Alkalisulfates als Kaliumalaun und Ammonalaun unterschieden wird. Zu dem Alaun sind in dem letzten Jahrzehend Aluminiumsulfat und Natriumaluminat gekommen, um der Technik reines, namentlich eisenfreies Thonerdesalz zu liefern.

Vorkommen des Alauns in der Natur.

Der Alaun, besonders der Kaliumalaun, $Al_2K_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ findet sich als Ausblühung oder Auswitterung nicht selten auf dem Alaunschiefer, seltener in ausgebildeten Krystallen, als vielmehr als Federalaun (Federsalz, Haarsalz, Keramohalit). Er findet sich vorzugsweise in vulkanischen Gegenden, zumal in den Solfataren, in schwefelkieshaltigen Thonlagern, auf Stein- und Braunkohlenlagerstätten vor. In der Nähe der Vulkane entsteht der Alaun, indem die vulkanische Schwefligsäure bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit in Schwefelsäure übergeht, welche auf die in den Laven enthaltene Thonerde mit Kali einwirkt. Der natürliche Alaun hat indessen mehr mineralogisches als technisches Interesse, da aller Alaun, der sich gegenwärtig im Handel findet, künstlich dargestellt ist.

Materialien der Fabrikation des Alauns.

Die fabrikmässige Darstellung des Alauns (des Aluminiumsulfates und des Natriumaluminats) gründet sich auf geeignetes und massenhaftes Vorkommen gewisser Thonerdeverbindungen, welche die Rohmaterialien dieses Industriezweiges abgeben. Je nach ihren Bestandtheilen zerfallen diese Materialien (Alaunerze) in folgende vier Gruppen:

1) In solche, in denen die zur Alaunbildung erforderlichen Bestandtheile (Aluminium, Kalium und Schwefelsäure) in solcher Menge vorhanden sind, dass eine Ausscheidung derselben ohne Zusatz von Alkalisalz lohnend erscheint. Hierher gehören der Alaunstein, sowie gewisse Sorten von Alaunschiefer;

2) In solche, in denen nur die Elemente zur Bildung des Aluminiumsulfates (Aluminiumsilicat und Schwefelkies) vorhanden sind, das Alkalisalz ganz oder doch zum grössten Theile zugesetzt werden muss. Zu dieser Gruppe gehören die Alaunschiefer und die Alaunerze aus der Braunkohlenformation oder die eigentliche Alaunerde;

3) In solche, welche nur das Aluminium enthalten und denen mithin Schwefelsäure und Alkalisalze zugesetzt werden muss. In diese Abtheilung gehören die Thone, der Kryolith (Fluoraluminium-Fluornatrium), der Bauxit (eisenoxydhaltiges Thonerdehydrat), die Hohofenschlacken, die man in neuerer Zeit auch auf Thonerdepräparate verarbeitet;

4) Zu der vierten Gruppe würden alle jene Materialien der Alaunfabrikation zu rechnen sein, welche wie der Feldspath Aluminium und Kalium in einer zur Alaungewinnung geeigneten Menge enthalten und denen mithin nur Schwefelsäure zugesetzt werden muss.

Darstellung des Alauns aus Alaunstein.

1. Gruppe. Der Alaunstein oder Alunit kommt nur in vulkanischen Gegenden vor und ist das Produkt der Einwirkung von schwefligsauren Dämpfen auf trachitische oder andere Gebirgsarten, die reich an Feldspath (Feldspathlava) sind. Der am längsten bekannte Fundort des Alaunsteins ist Tolfa bei Civita-Vecchia in der italienischen Provinz Rom und Montioni bei Massa maritima (J. 1874. 458). Ferner findet sich der Alaunstein in ansehnlicher Menge zu Munkács im Bereger Comitate im Königreiche Ungarn. Der krystallisirte Alaunstein besteht aus Kaliumaluminiumsulfat und Aluminiumhydroxyd, $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2(OH)_6$.

Der Alaunstein verliert schon bei angehender Rothglühhitze sein Wasser und geht in eine Verbindung über, aus welcher das Wasser Alaun auszieht, während auf ungebrannten Alaunstein das Wasser nicht einwirkt. Ist der Alaunstein zu stark erhitzt worden, so äussert das Wasser keine Wirkung mehr darauf, indem in starker Rothglühhitze sich das Aluminiumsulfat in Thonerde, Schwefligsäure und Sauerstoff zersetzt, auch das Kaliumsulfat sich zerlegt, dessen Kalium mit der Kieselerde und Thonerde zusammentritt. Aus diesem Verhalten des Alaunsteines in der Hitze ergibt sich dessen Behandlung, um daraus Alaun zu gewinnen. Es wird zu Tolfa das Mineral in Stücke zerschlagen und dann entweder in Haufen oder in Oefen, welche entweder unsern Kalköfen ähnlich oder Flammenöfen sind, geröstet, worauf der geröstete Stein in grossen länglich gemauerten Bühnen, die mit gemauerten Gräben umgeben sind, in mässig hohen Haufen ausgeschüttet und mit Wasser begossen wird. Der geröstete Alaunstein zerfällt dadurch zu einem blassröthlichen Brei, welcher nun mit heissem Wasser ausgelaugt wird, worauf die klare Lauge, ohne weiteren Zusatz, zum Krystallisationspunkte versotten wird. Neuerdings zieht man es zuweilen vor, den gebrannten Alaunstein anstatt mit Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure auszuziehen. Der römische Alaun hat die Eigenthümlichkeit, beim Erkalten der Lösung erst in Octaëdern und dann in Würfeln zu krystallisiren; man nennt ihn deshalb auch kubischen Alaun. Wenn man letzteren in Wasser löst und die Lösung bei 100° erhitzt, so setzt sich basischer Alaun ab und die darüber stehende Flüssigkeit gibt beim Abdampfen octaëdrischen Alaun. Lässt man aber die Flüssigkeit über dem Niederschlage stehen, so löst sich der letztere beim Erkalten wieder auf und die Lösung gibt beim Krystallisiren wieder kubischen Alaun. Erinnert man sich des Umstandes, dass bei der Fabrikation des römischen Alauns der Alaun beim Ausziehen des gerösteten Alaunfels mit überschüssiger Thonerde zusammenkommt, so ist es einleuchtend, dass man gewöhnlichen Alaun in kubischen umwandeln kann, wenn man die Lösung des ersteren mit Thonerdehydrat digerirt und die Lösung nur auf 40° erwärmt. Die fleischrothe Farbe des römischen, ebenso die des neapolitanischen Alauns rührt von etwas mechanisch eingeschlossenem Eisenoxyd her, welches beim Lösen der Krystalle in Wasser ungelöst zurückbleibt. In ähnlicher Weise wie zu Tolfa verarbeitet man in Ungarn den Alaunstein auf Alaun.

Darstellung des Alauns aus Alaunschiefer und Alaunerde.

2. *Gruppe.* Weit wichtiger als die Gewinnung des Alauns aus dem Alaunstein ist die Fabrikation desselben aus den eigentlichen Alaunerzen, dem Alaunschiefer und der Alaunerde.

Alaunschiefer.

Der Alaunschiefer ist ein von Schwefelkies durchdrungener, durch Kohle stark gefärbter Thonschiefer oder Schieferthon, welcher sich häufig in der unmittelbaren Nähe von Steinkohlenflötzen findet. Er kommt vor in Oberbayern, in den preussischen Regierungsbezirken Düsseldorf und Trier, in Sachsen, Böhmen, am Harze, in Belgien bei Lüttich u. s. w.

Nur an wenigen Orten, wo der Alaunschiefer Feldspath oder ähnliche kalihaltige Gesteine enthält, findet sich in dem Schiefer so viel Alkali, dass ein fernerer Zusatz von Alkalien zu der gesättigten Lauge behufs der Darstellung von Alaun nicht mehr nöthig ist.

Alaunerde.

Die Alaunerde ist eine mit vielen erdigen Theilen und Schwefelkies (Vitriolkies) gemengte Braunkohle oder auch ein mit Bitumen und Schwefelkies gemengter Thon. Gewöhnlich ist sie erdig, zuweilen auch schieferig. Sie findet sich in der norddeutschen Ebene in der Nähe der Oder bei Freienwalde, Gleissen, Schermeisel und in der Oberlausitz bei Muskau; sie kommt ferner vor zu Kreuzkirch bei Neuwied und auf der Rhön. Der Schwefel ist in der Alaunerde theils im freien Zustande (durch Schwefelkohlenstoff ausziehbar), theils als Vitriolkies und Eisenkies enthalten. Das Eisen befindet sich darin theils als Schwefelkies, theils als Eisenaluminat (vgl. J. 1869. 281).

Darstellung des Alauns aus der Alaunerde u. aus d. Alaunschiefer.

Die Darstellung des Alauns daraus zerfällt in folgende sechs Operationen:

Rösten der Alaunerde.

1) Die Röstung der Alaunerde ist die bei Weitem wichtigste aller Operationen, da ein grosser Theil der Alaunwerke nur durch möglichst billige Erzeugung des Aluminiumsulfates bei dem theueren alkalischen Zuschlagsmittel seine Existenz behaupten kann. Ob zur Erzielung des Maximums an Aluminiumsulfat die Erze einem wirklichen Röstprocesse unterworfen werden müssen, oder ob ein blosses Verwitternlassen derselben ausreicht, darüber muss die Beschaffenheit der einzelnen Erze und die Erfahrung ent-

scheiden. Bei dem Verwitterungsprocess wird das Eisenbisulfuret, das sich in der Alaunerde in Gestalt von Vitriolkies oder Wasserkies befindet, durch Aufnahme von Sauerstoff in Eisenvitriol und Schwefelsäure verwandelt, welche letztere, indem sie auf den Thon einwirkt, eine äquivalente Menge Aluminiumsulfat bildet. Durch das Rösten geht das Eisenbisulfuret in Monosulfuret und Schwefel über, welcher letztere ebenso wie der in der Alaunerde enthaltene freie Schwefel zu Schwefligsäure verbrennt, die zersetzend auf den Thon einwirkt und Aluminiumsulfit und -sulfat bildet. Erstere geht in Folge des Liegenlassens des gerösteten Haufens an der Luft nach und nach in schwefelsaure Thonerde über. Das Eisenmonosulfuret geht durch den Röstprocess in Eisenvitriol und letzterer in unlösliches Ferrisulfat über, wobei die Schwefelsäure frei wird, die einen neuen Antheil Thon zersetzt. Werden die Erze sogleich nach der Röstung verarbeitet, so geben sie etwa um $^1/_6$ weniger Aluminiumsulfat, als solche, welche nach der Röstung etwa noch ein Jahr der Luft ausgesetzt werden. Zu Ampsin bei Lüttich leitet man die beim Rösten von Zinkblende sich bildende Schwefligsäure nebst Wasserdämpfen in Kanäle in alten Alaunschieferhalden, welche sich in vielfachen Windungen an einem an hundert Meter hohen Bergabhang hinaufziehen. Die Kanäle haben eine Länge von 200 Meter, eine Höhe von 110 Centim. und eine Breite von 80 Centim. Nach jahrelanger Berührung mit den Gasen bringt man täglich 38 Kubikmeter Schiefer in die Auslaugerei und verarbeitet die Lauge auf Aluminiumsulfat oder auf Alaun. Die tägliche Produktion betrug (1871) etwa 1000 Kilogrm. Aluminiumsulfat und 5000 Kilogrm. Alaun.

Auslaugen. 2) Das Auslaugen der gerösteten Alaunerze geschieht in den Auslaugekästen (dem Waschwerk), in welche das Erz gekarrt wird. Diese Kästen stehen in fünf Reihen neben einander: die erste Reihe ist um eine Kastenhöhe höher als die zweite und diese gleichfalls um eine höher als die dritte. Die Kästen haben eine Länge von etwa 6 bis 7 Meter, eine Breite von 5 und eine Höhe von 1,3 Meter und stehen auf einem Boden von festgestampftem Thon. Sie werden zu $^3/_4$ mit Erz und darauf mit Wasser angefüllt. Entfernt man einen unten am Kasten befindlichen Zapfen, so fliesst die Lauge vermittels einer Rinne in einen zweiten Auslaugekasten, von da in einen dritten und so fort. Hat die Lauge noch nicht ein specifisches Gewicht von 1,16 erreicht, so wird sie auf frisches Erz geschüttet. Das ausgelaugte Erz, welches sich vorher nicht entzündet hatte, wird wieder auf Haufen geschüttet, der Verwitterung nochmals unterworfen und später noch einmal ausgelaugt. Man leitet die Lauge in Kästen, in welchen sie so lange stehen bleibt, bis die gröberen Unreinigkeiten sich abgesetzt haben, worauf aus diesen die geklärte Lauge durch einen gemauerten Kanal in einem vor dem Siedehaus befindlichen bedeckten Behälter oder auch in das Siedehaus selbst geführt wird.

Abdampfen der Lauge. 3) Das Concentriren der rohen Lauge durch Abdampfen geschieht in bleiernen Pfannen, welche man zuweilen durch gusseiserne ersetzt. Da diese aber leicht springen, ferner durch die saure Flüssigkeit leicht angegriffen werden, bleierne Pfannen dagegen leicht durchschmelzen, so hat man gegenwärtig auf den meisten Alaunwerken die zweckmässige Einrichtung getroffen, dass die Lauge in gemauerten Räumen, welche den Herd eines Flammenofens bilden, sich befindet und die Flamme und heisse Luft über die Oberfläche hinstreichen. Da hierher die Rohlauge durch Russ und Flugasche verunreinigt wird, so verdient die von Bleibtreu auf den rheinischen Alaunwerken eingeführte Gasheizung alle Beachtung. Die Behandlung der rohen Lauge während des Concentrirens ist von ihrer Beschaffenheit und der Quantitat des darin enthaltenen Eisenvitriols abhängig. Da gewöhnlich der Eisenvitriol in grosser Menge in der rohen Lauge enthalten ist, so sind in Deutschland viele Alaunwerke zugleich Vitriolwerke. Ist die Menge des Eisenvitriols in der rohen Lauge zu gering, als dass sich eine Verarbeitung derselben auf Vitriol verlohnte, so nimmt man keine Rücksicht darauf, sondern dampft die Rohlauge ab, bis sie ein spec. Gewicht von 1,40 zeigt. Während des Siedens der Lauge scheidet sich basisches Ferrisulfat aus und die Lauge nimmt eine rothgelbe Farbe und schlammige Beschaffenheit an, weshalb sie, ehe man „zum Alaunmachen“ schreitet, geklärt werden muss. Das Klären geschieht in Schlammkästen, grossen, aus hölzernen Bohlen zusammengefügten Kästen, deren Fugen wasserdicht verkittet sind. Nachdem darin der Vitriolschmand sich abgeschieden und die Lauge sich geklärt hat, wird sie in die Präcipitirkästen (Rüttel- oder Schüttelkästen) geleitet, um dort gefällt zu werden.

Mehlmachen. 4) Die Präcipitation der Gut- oder Garlauge oder das Mehlmachen geschieht durch Zusatz eines Kaliumsalzes, wenn man Kaliumalaun, eines Ammonsalzes, wenn man Ammonalaun darstellen will. Die Lösung des Alkalisalzes wird der Fluss oder das Präcipitirmittel genannt. Indem das Aluminiumsufat der Lauge mit dem Alkalisalze zusammentritt, bildet sich Alaun, welcher in der Flüssigkeitsmenge, welche in der Lauge und dem Fluss enthalten ist, in der Kälte sich nicht löst und daher zum grössten Theile sich abscheidet. Die Bildung grösserer Krystalle, welche Mutterlauge einschliessen und dadurch verunreinigt würden, sucht man durch Umrühren der Lauge zu verhindern. Der Alaun scheidet sich in Gestalt eines feinen krystallinischen Pulvers als Alaunmehl aus, welches von der anhängenden Mutter-

lauge durch Waschen befreit werden kann. Früher wendete man als Fällungsmittel Holzaschenlauge, gefaulten Harn u. s. w. an, jetzt benutzt man entweder Chlorkalium, oder das bei der Zersetzung des Kainits auftretende Kaliumsulfat. Chlorkalium ist nur dann mit Vortheil anwendbar, wenn die Lauge grössere Mengen von Eisenvitriol enthält, welcher sich damit zu Kaliumsulfat und Eisenchlorür umsetzt. Potasche ist nur dann möglich, wenn die Lauge die zur Neutralisation erforderliche Menge freier Schwefelsäure enthält, ausserdem würde sich ein Theil der schwefelsauren Thonerde als unlöslicher Alaun abscheiden. Als Ammonsalz wendet man fast nur das schwefelsaure Salz an. 100 Th. Aluminiumsulfat bedürfen zur Fällung 43,5 Th. Chlorkalium, 50,9 Th. Kaliumsulfat oder 47,8 Th. Ammonsulfat.

Die über dem Alaunmehl stehende Mutterlauge ist schwach grünlich gefärbt und enthält nur noch wenig Alaun, dagegen Chloreisen (Eisenchlorür und -chlorid), Ferro- und Ferrisulfat, Magnesiumsulfat oder Chlormagnesium, je nachdem man zum Fällen des Alaunmehls sich der Sulfate oder der Chlormetalle bedient hatte. Man verarbeitet sie auf unreinen Alaun, Eisenvitriol oder benutzt sie zur Darstellung von Ammonsulfat.

Waschen und Umkrystallisiren.

5) Das so gewonnene Alaunmehl wird gewaschen, um es von anhängender Mutterlauge zu befreien. Zu diesem Zwecke benutzte man früher eine Waschbank, eine aus etwa 1,3 Meter breiten Bohlen gefertigte geneigte Ebene, die sich unter einem Winkel von etwa 15° gegen den Horizont neigt. Unter der Waschbank befindet sich ein Sumpf, zur Aufnahme des abfliessenden Waschwassers bestimmt. Hier wurde nun das den Präcipitirkästen entnommene Alaunmehl mit kaltem Wasser gewaschen. Das in den Sumpf ablaufende Wasser wurde mit neuer Alaunlauge versotten. Seit einiger Zeit führt man das Waschen des Mehls in einer Schleuder mit 800 bis 1000 Umdrehungen aus. Das gewaschene Alaunmehl wird 6) durch Umkrystallisiren in die Form von grösseren Krystallen gebracht, wodurch der Alaun grössere Reinheit erhält als in der Gestalt von Alaunmehl. In den deutschen Alaunwerken löst man zu diesem Zwecke das Alaunmehl in 40 Proc. seines Gewichtes siedendem Wasser in hölzernen, mit Blei ausgefütterten Bottichen und leitet die heisse Lösung in die Krystallisir- oder Waschfässer. Die Krystallisation des Alauns in denselben erfolgt sehr bald und ist je nach der Temperatur der Luft in 8 bis 10 Tagen beendigt. Nach vollendeter Krystallisation findet sich nur in der Mitte des Fasses noch eine geringe Menge flüssiger Lauge, während der ganze übrige Raum mit Alaunkrystallen angefüllt ist. Das Fass wird umgestürzt, um die Lauge abfliessen zu lassen. Um beim Transport des Alauns die Holzfracht zu sparen, welche durch Verpacken des Alauns in Fässer nothwendig veranlasst würde, zerschlägt man die fest zusammenhängende Krystallmasse nicht, sondern verschickt sie in der ursprünglichen Tonnenform. Man nennt die Krystallisation des Alauns das Wachsmachen oder Raffiniren und die reinen Krystalle die Wachskrystalle (oder raffinirten Alaun).

Darstellung des Alauns aus Thon.

3. Gruppe. Die Darstellung des Alauns und des Aluminiumsulfates aus solchen Materialien, welche nur Aluminium enthalten und denen mithin Schwefelsäure und Alkalisalz zugesetzt werden muss, hat gegenwärtig eine grosse Ausdehnung erlangt. Die aluminiumhaltigen Materialien, die hierzu Anwendung finden, sind der Thon, der Kryolith, der Bauxit und die Hohofenschlacken.

Zur Darstellung von Alaun aus Thon verwendet man einen Thon, welcher möglichst frei sein muss von Calcium- und Ferrocarbonat, und glüht ihn bei Zutritt der Luft, theils um das Eisen darin in Eisenoxyd überzuführen und daraus das Wasser zu entfernen, theils aber auch, um die Thonerde löslicher in Säuren zu machen. Durch die Entfernung des Wassers wird nämlich der Thon porös und erlangt die Eigenschaft, die Schwefelsäure durch Capillarität aufzunehmen. Man schlägt den schwach geglühten und pulverisirten Thon in Schwefelsäure von 50° B. (= 1,52 spec. Gew.) ein, die vorher in einer Bleipfanne bis nahe zum Sieden erhitzt worden ist. Die Masse schäumt auf und verdickt sich. Man lässt sie in eisernen Kästen erstarren. Sodann zieht man sie mit Wasser oder besser mit Lauge, welche man beim Waschen des Alauns erhält, aus, lässt die Flüssigkeit absetzen und kocht sie nach dem Klären mit der nöthigen Menge Kaliumbisulfates. Man überlässt die Mischung in bleiernen Pfannen der ruhigen Krystallisation. Der so gewonnene Rohalaun wird mit Wasser gewaschen, sodann in Wasser gelöst und die Lösung während des Erkaltens in einer flachen Bleipfanne gerührt, wodurch man Alaunmehl erhält, das mit Wasser abgespült und dadurch von aller Mutterlauge befreit wird. Man verwendet dieses Alaunmehl, ohne es in Krystalle zu verwandeln. — Seit einigen Jahren kommt das Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure auf Thon in fein gemahlenem Zustande in den Handel und findet unter dem Namen *alum-cake* oder *tourteaux d'alun* bei der Fabrikation von geringen Papiersorten Anwendung. Es enthält 13 bis 17 Proc. Thonerde.

Darstellung des Alauns aus Kryolith.

Darstellung des Alauns aus Kryolith. Seit 1857 stellt man Alaun und Aluminiumsulfat (neben Soda und Aetznatron; vergl.

S. 247) aus dem grönländischen Mineral Kryolith[1]) oder Grönlandspath, Al_2F_6, 6NaF dar. Die hierbei angewendeten Methoden sind folgende:

Zur Zerlegung des Kryoliths durch Calciumcarbonat auf trockenem Wege nach Thomsen's Methode erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. Kryolith mit 6 Mol. Calciumcarbonat. Es bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure im Wasser lösliches Natriumaluminat und unlösliches Fluorcalcium:

$$Al_2F_6, 6NaF + 6CaCO_3 = Al_2O_3, 3Na_2O + 6CaF_2 + 6CO_2.$$

In Kopenhagen geschieht die Zersetzung des Gemenges von Kryolith und Kreide durch Steinkohlenfeuer, welches einestheils über das auf Steinplatten ausgebreitete Schmelzgut hinwegstreicht, dann aber auch unter den Steinplatten hindurchgeht. In Folge dieser gleichmässigen Erhitzung entstehen wenig oder gar keine Klumpen. In der Harburger Fabrik findet bei Anwendung eines gewöhnlichen Flammenofens an der Feuerbrücke gewöhnlich Sinterung statt, während an der Fuchsseite die Zersetzung nicht vollständig ist. Die beim Erkalten hart werdenden Klumpen lassen sich dann fast gar nicht auslaugen. Man zieht deshalb die glühenden Klumpen etwas früher, als die übrige Mischung, aus, zerdrückt dieselben, reibt sie mit eisernen Krücken durch ein Drahtsieb, zermalmt die Siebgröbe unter Kollermühlen, glüht nochmals, siebt wieder und erhält dann dieselben Resultate, wie in Kopenhagen. Das Mengen der Bestandtheile geschieht entweder blos unter Kollermühlen oder besser, indem man das unter solchen Mühlen Zerkleinerte in einem grossen eisernen Rollirfass mit 25 Stück eisernen 24pfündigen Kanonenkugeln rotiren lässt. Man erhält dabei eine um 4 Proc. höhere Ausbeute. Man laugt alsdann das Natriumaluminat mit Wasser aus und leitet in die Lösung die bei der vorhergehenden Schmelze entwichene Kohlensäure, welche unter Bildung von Natriumcarbonat Aluminiumhydrat ausscheidet. Soll letzteres nicht gelatinös, sondern erdig niederfallen, so fällt man nicht mit Kohlensäuregas, sondern mit Natriumbicarbonat. Die geklärte Sodalauge giesst man ab und versiedet sie auf Soda, während die ausgewaschene Thonerde in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Diese Lösung wird entweder zur Bildung von Alaun mit einem Kaliumsalz versetzt oder für sich abgeraucht und das entstehende feste Salz unter dem Namen concentrirter Alaun oder Sulfat in der Färberei verwendet. 100 Th. Kryolith liefern 33 Th. Thonerde, welche 90 Th. Schwefelsäure von 66° B. zur Neutralisation erfordern. 100 Kilogrm. Kryolith können somit 305 Kilogrm. Alaun bilden; ferner liefern sie

calcinirte Soda	75 Kilogrm.
krystallis. kohlensaures Natrium .	203
Aetznatron	44
Natriumbicarbonat	119,5

In neuerer Zeit setzt man zuweilen dem Gemenge von Kryolith und Calciumcarbonat eine gewisse Menge Fluorcalcium zu, um die Zerlegung des Kryoliths zu befördern und die Ausbeute an Natriumaluminat zu erhöhen.

Zur Zerlegung des Kryoliths durch Aetzkalk auf nassem Wege nach Sauerwein kocht man höchst fein gemahlenen Kryolith mit gebranntem und gelöschtem, möglichst eisenfreiem Kalk in einem Bleigefäss: $Al_2F_6, 6NaF_2 + 6CaO = Al_2(ONa)_6 + 6CaF_2$. Nachdem sich das Fluorcalcium abgesetzt hat, giesst man die klare Lauge ab, wäscht den Rückstand einige Male aus, gibt die ersten Waschwasser zur Hauptlauge und benutzt die letzten Laugen statt Wasser bei einer nächsten Operation. Zur Abscheidung der Thonerde behandelt man die Lösung in der Hitze mit höchst fein gepulvertem überschüssigem Kryolith unter stetem Umrühren, wobei die Zersetzung nach der folgenden Formel vor sich geht:

$$Al_2(ONa)_6 + Al_2F_6, 6NaF = 2Al_2O_3 + 12NaF.$$

Da die ausgeschiedene fein vertheilte Thonerde den Kryolith zu umhüllen strebt, so wendet man letzteren höchst fein zertheilt im Ueberschuss unter stetem Rühren an. Die Umwandlung der Stoffe hat stattgefunden, wenn sich in der Lösung kein Aetznatron mehr findet, dessen Vorhandensein bei Zusatz von Salmiaklösung zu einer filtrirten Probe an dem Thonerde-Niederschlag beim Erhitzen sich kund gibt. Ist dies nicht mehr der Fall, so lässt man sich die Lauge klären, zieht die klare Lösung des Fluornatriums ab, wäscht die rückständige Thonerde aus und verfährt damit wie oben angegeben. Durch Kochen der Fluornatriumlösung mit gebranntem und gelöschtem Kalk erzeugt man Aetznatron, welches von dem Fluorcalciumniederschlage getrennt

1) Die Produktion an Kryolith in Grönland betrug

im Jahre 1856 . . .	343	Tonnen
„ „ 1866 . . .	13234	„
„ „ 1876 . . .	50284	„

und durch theilweises oder vollständiges Eindampfen in Natronlauge oder festes Aetznatron verwandelt wird.

In der Fabrik von Weber in Kopenhagen gewann man früher durch Zersetzen von Kryolith mit Schwefelsäure und Behandeln des erhaltenen Natriumsulfates, nach Leblanc's Process, mit Kohle und Calciumcarbonat Soda und als Nebenprodukt eisenfreies Aluminiumsulfat. Der Kryolith erfordert zu seiner Zersetzung auf 238 Th. 240 Th. wasserfreie oder 321 Th. gewöhnliche Schwefelsäure des Handels und gibt dabei neutrales Aluminiumsulfat, Natriumsulfat und Fluorwasserstoff nach der Gleichung:

$$Al_2F_6, 6\,NaF + 6\,H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3\,Na_2SO_4 + 12\,HF.$$

Dampft man die Lösung ein und lässt krystallisiren, so scheidet sich das schwefelsaure Natrium aus und die übrig bleibende, an Aluminiumsulfat reiche Mutterlauge liefert das Material zur Alaunbereitung. Dieses Verfahren erfordert besondere Feuerung und besondere Apparate, liefert theuere Produkte und die Arbeiten sind umständlicher, als bei den vorigen, das Glaubersalz muss erst noch in Soda verwandelt werden, wobei die Hälfte der zur Zersetzung des Kryoliths angewandten Schwefelsäure verloren geht. Ausserdem muss die Fluorwasserstoffsäure entfernt oder in eine technisch zu verwerthende Verbindung übergeführt werden. Nach Persoz' Vorschlag erhitzt man den Kryolith mit dem dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure in Platingefässen bis zum Ueberdestilliren des grössten Theils der Säure und unter Auffangung der Flusssäure. Aus dem Rückstand zieht man mit wenig kaltem Wasser den grössten Theil des darin enthaltenen zweifach-schwefelsauren Natriums aus, bringt die ungelöst bleibende wasserfreie schwefelsaure Thonerde durch Kochen mit Wasser in Lösung und wandelt dieselbe durch Zusatz von Kaliumsulfat oder Ammonsulfat in eisenfreien Alaun um. Das zweifach-schwefelsaure Natrium wird zur Trockne verdampft und die trockene Masse auf Schwefeltrioxyd und Natriumsulfat verarbeitet.

Darstellung von Alaun aus Bauxit.

Darstellung von Alaun (und Aluminiumsulfat) aus Bauxit. Im südlichen Frankreich bei *Argile de Beaux*, ferner in Calabrien, bei Belfast in Irland, in Steiermark, in Krain (in der Wochein, weshalb der Bauxit auch Wocheinit genannt wird) und am Senegal finden sich grosse Mengen eines Minerals, wesentlich aus eisenoxydhaltigem Thonerdehydrat (mit 60 Proc. Thonerde) bestehend, welches, weil es zuerst in der Commune Baux in Frankreich gefunden wurde, mit dem Namen Bauxit bezeichnet worden ist. Behufs der Herstellung von Alaun und Aluminiumsulfat schliesst man den Bauxit durch Erhitzen mit Natriumcarbonat oder mit einem Gemenge von Natriumsulfat mit Kohle auf. In beiden Fällen bildet sich durch Auslaugen der aufgeschlossenen Masse eine Lösung von Natriumaluminat, aus welcher genau so wie beim Kryolith beschrieben Thonerde, Alaun (oder Aluminiumsulfat) und Soda oder Aetznatron dargestellt wird.

Darstellung von Alaun aus Hohofenschlacken.

Die Darstellung des Alauns aus Hohofenschlacken ist bis jetzt ohne Bedeutung.

Alaun aus Feldspath.

4. Gruppe. Die Fabrikation des Alauns aus jenen Materialien, welche wie der Feldspath und ähnliche Gesteine Aluminium und Kalium enthalten, ist gegenwärtig für die Industrie von keiner Bedeutung (vgl. J. 1882. 319).

Eigenschaften des Alauns.

Der Kaliumalaun krystallisirt leicht und deutlich in regulären Octaëdern, verliert bei 60° 9 Moleküle Wasser, schmilzt bei 92° in seinem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit und bleibt nach dem Erkalten noch längere Zeit flüssig, bevor er zu einer Krystallmasse erstarrt. Nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, verliert er unter starkem Aufblähen sein Wasser und geht in gebrannten Alaun (*Alumen ustum*) über, der als weisse poröse, zerreibliche Masse erscheint. Durch Glühen mit Kohle bildet der Kaliumalaun eine pyrophorische Masse.

100 Th. Wasser von	0°	lösen	3,9	Th. Kalialaun
100 „ „ „	20°	„	15,8	„ „
100 „ „ „	40°	„	31,2	„ „
100 „ „ „	100°	„	360,0	„ „

Diese Lösung schmeckt süsslich zusammenziehend und reagirt sauer; in Folge dieser sauren Reaction entwickelt Alaun mit Kochsalz erhitzt Salzsäure und zerstört concentrirte Alaunlösung die blaue Farbe vieler (aber nicht aller) Ultramarinsorten.

Ammonalaun. Ammonalaun fabricirt man gegenwärtig häufiger als den Kaliumalaun. Beim starken Erhitzen des Ammonalauns entweicht Ammonsulfat, Wasser und Schwefelsäure, während fast reine Thonerde zurückbleibt.

100 Th.	Wasser von	0°	lösen	5,22 Th.	Ammonalaun
100 „	„ „	20°	„	13,66 „	„
100 „	„ „	40°	„	27,27 „	„
100 „	„ „	421°	„	421,90 „	„

Natriumalaun. Die Herstellung von Natriumalaun $Al_2Na_2(SO_4)_4$, 24 H_2O aus Aluminiumsulfat und Natriumsulfat ist eben so leicht wie die Bereitung des Kaliumalauns und er würde jedenfalls wegen des niedrigen Preises des Natriumsulfates vortheilhaft anzuwenden sein, wenn nicht seine grosse Löslichkeit in Wasser die Ausscheidung aus seiner Mutterlauge verhinderte. Zu beachten hat man, dass der Natriumalaun seine Fähigkeit zu krystallisiren verliert, wenn seine Lösung gekocht wird. Da sich das Eisen aus ihm nicht durch Umkrystallisiren entfernen lässt, so muss man zu seiner Darstellung eisenfreie Materialien anwenden, die Lösungen beider kalt vermischen und die Flüssigkeit bei 60° langsam verdampfen.

Neutraler Alaun. Der neutrale oder kubische Alaun, Würfelalaun, $K_2SO_4 . Al_2S_2O_9$, wird erhalten, indem man dem Alaun durch Zusatz von Kalium- oder Natriumcarbonat Schwefelsäure entzieht, bis Thonerde sich auszuscheiden beginnt, oder Alaunlösung mit Thonerdehydrat digerirt. Man stellt ihn ferner durch Kochen von 12 Th. Alaun und 1 Th. gelöschtem Kalk in Wasser dar. Die Flüssigkeit liefert beim Erkalten Würfel, welche zu gewissen Anwendungen in der Färberei und Zeugdruckerei vor dem gewöhnlichen Alaun den Vorzug verdienen, weil sie durch keine saure Reaction die Nüancen der Farben zu verändern im Stande sind. Ammonalaun gibt, auf ähnliche Weise behandelt, ebenfalls einen neutralen Ammonalaun. Kubischer Alaun von Schwemsal war nach der Analyse von Blesser (I) und Schmidt (II) zusammengesetzt aus

	I	II
Schwefelsäure . . .	34,52	33,95
Thonerde	11,86	11,48
Kali	9,44	9,04
Wasser	45,27	45,61
	101,09	100,08

Unlöslicher Alaun. Der unlösliche Alaun, basischer Alaun $Al_2K_2(SO_4)_2$, durch Kochen einer Alaunlösung mit Thonerdehydrat erhalten, ist ein in Wasser unlösliches, weisses Pulver und nähert sich in seiner Zusammensetzung der des reinen Alaunsteines. Er löst sich in Essigsäure.

Aluminiumsulfat. Aluminiumsulfat, schwefelsaure Thonerde. Die Möglichkeit der Ersetzung des Kaliums durch Ammon in der Alaunfabrikation zeigt zur Genüge, dass weder das Kaliumsulfat, noch das Ammonsulfat in den Hauptanwendungen des Alauns irgend eine Aufgabe zu erfüllen haben. Der wirksame Bestandtheil im Alaun ist nur das Aluminiumsulfat und der Grund, weshalb man Alkalisulfat hinzusetzt, ist ja nur der, die Bildung einer Verbindung von genau bestimmter Zusammensetzung hervorzurufen, die in Folge der Leichtigkeit, mit der sie sich krystallinisch aus der Flüssigkeit ausscheidet, leicht eisenfrei dargestellt werden kann. Die neuen Methoden der Fabrikation des Alauns aus Thon und Schwefelsäure, aus Kryolith und Bauxit (Wocheinit), mussten daher auf die Darstellung des Aluminiumsulfates führen, die gegenwärtig in grosser Menge dargestellt wird und zuweilen unter dem Namen concentrirter Alaun im Handel vorkommt. Es erscheint in platten, viereckigen Tafeln, ist von weisser Farbe, schwach durchscheinend und lässt sich mit einem Messer wie Käse schneiden. Es löst sich leicht in Wasser, enthält mitunter freie Schwefelsäure und ist in vielen Fällen nicht ganz frei von Kalium- und Natriumalaun.

Im reinen Zustande hat es die Formel $Al_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$, wie z. B. eine Analyse von Wilson mit Aluminiumsulfat von Pattinson u. Co in Newcastle zeigt:

Thonerde	18,78 Proc.
Schwefelsäure	38,27
Wasser	42,95

Das Präparat hat jedoch nicht immer diese Zusammensetzung, so fand Fr. Varrentrapp bei der Untersuchung von Proben von Aluminiumsulfat aus drei verschiedenen Alaunfabriken:

	I	II	III	IV
Thonerde	15,3	12,5	15,1	13,0
Schwefelsäure . . .	38,0	30,6	38,0	34,0

Bei Zugrundelegung obiger Formel hätten die Proben nur enthalten dürfen:

Schwefelsäure . . .	35,8	29,2	43,3	30,5

Der Wassergehalt wechselt mitunter selbst an dem nämlichen Stück zwischen 56 und 48 Proc. Weygand fand in einem Präparat aus Schwemsal 15,57 Th. Thonerde, 38,13 Th. Schwefelsäure, 1,15 Th. Eisenoxyd, 0,62 Th. Kali, 45,79 Th. Wasser. Das Aluminiumsulfat wie es die Kryolithfabrik in Harburg früher in den Handel lieferte, enthält gegen 5 Proc. Natriumsulfat.

Angesichts solcher Thatsachen erscheint die Anwendung des Aluminiumsulfates statt Alaun, ungeachtet des billigeren Preises, wenig empfehlenswerth, da man mit einem Produkte von so verschiedenem Säure- und Wassergehalt weder beim Färben, noch beim Leimen des Papieres gleichmässige Resultate erzielt. Seit einigen Jahren jedoch, namentlich seit der Verarbeitung des Kryoliths und Bauxits, stellt man Aluminiumsulfat von grosser Reinheit dar. Mehrere Sorten bei Tafelconsistenz gegossenen Präparates ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

Aluminiumsulfat . . .	47,35	50,80	51,63
Natriumsulfat	4,35	1,24	0,77
Freie Schwefelsäure . .	0,73	0,27	—
Wasser	47,37	47,47	46,94
	99,80	99,78	99,34

Das Aluminiumsulfat wird aus Thon, aus Alaunerde, aus Kryolith oder aus Bauxit dargestellt, wie oben für die Fabrikation des Alauns beschrieben. Wendet man Thon oder Alaunerde an, so muss aus der mit Wasser verdünnten Lösung von Aluminiumsulfat das Eisen durch Ferrocyankalium vollständig als Berlinerblau abgeschieden werden. Aus dem Kryolith stellt man das Präparat dadurch dar, dass man die aus dem Natriumaluminat durch Kohlensäure oder durch Kryolithpulver abgeschiedene Thonerde in einen mit Bleiblech überkleideten Holzbottich, welcher bis auf 80 bis 90° erhitzte Kammerschwefelsäure enthält, einträgt, bis ein unlöslicher Rückstand bleibt. Hierauf lässt man die concentrirte Lösung sich klären und bringt die klare Lauge in kupferne Kessel, in denen sie bis zum Schmelzen der Salzmasse abgedampft wird, worauf man sie mit kupfernen Kellen ausschöpft und in kupferne flache Formen giesst, welche, wie in Harburg, die Firma eingeprägt enthalten. Für viele Fälle in der Färberei und Zeugdruckerei, wo es auf Genauigkeit in dem Thonerdegehalt der Farben ankommt, lässt sich der Alaun durch das Aluminiumsulfat einstweilen nicht ersetzen. Es ist vorerst Sache der Fabrikanten, ein reines, namentlich eisenfreies Präparat in den Handel zu bringen; man würde dasselbe alsdann in Form von Lösungen anwenden können, deren Thonerdegehalt aus dem spec. Gewicht zu ermitteln wäre.

Natrium-Aluminat. Natrium-Aluminat (Thonerde-Natron) ist ein Aluminiumpräparat, welches seit etwa 25 Jahren fabrikmässig dargestellt wird und, wie es scheint, eine sehr geeignete Form darbietet, in welcher die Thonerde in der Färberei und dem Zeugdruck auf der Textilfaser fixirt werden kann. Seine Bereitung und Anwendung gründet sich auf die Löslichkeit des Aluminiumhydrates in Natriumlauge und die Zersetzbarkeit des so erhaltenen Alkalialuminates durch Kohlensäure, Natriumbicarbonat, Essigsäure, Natriumacetat, Salmiak u. s. w.

Das Natriumaluminat wurde zuerst 1819 von Macquer und Hausmann der Beachtung der Färber empfohlen, allein ohne Erfolg, woran ohne Zweifel der Umstand schuld war, dass es bei weitem nicht so wohlfeil als der Alaun dargestellt werden konnte. Der erste, der Aluminat im Grossen darzustellen versuchte, war Tissier, welcher, ohne von den gleichzeitigen Arbeiten Thomsen's Kenntniss zu haben, Natriumaluminat durch Kochen von gepulvertem Kryolith mit gebranntem Kalk und Filtriren der siedenden Flüssigkeit darzustellen lehrte. Dass der Kryolith, möge er nach Tissier's Methode mit Aetzkalk auf nassem Wege, oder nach Thomsen's Verfahren durch Erhitzen mit Kreide aufgeschlossen worden sein, ein vortreffliches Material zur Bereitung des Natriumaluminates abgibt, liegt auf der Hand, da ja erst das Aluminat, und aus diesem erst das Aluminiumsulfat oder der Alaun dargestellt wird. Trotzdem hat keine der Fabriken, die Kryolith verarbeiten, bis jetzt in Deutschland Natriumalminat in den Handel gebracht. In Frankreich und England wird seit einigen Jahren in den Fabriken von

Bell u. Co. in Newcastle, und von Merle u. Co. in Alais (Frankreich) Natriumaluminat in grosser Menge und vollkommen rein dargestellt. In Frankreich stellt man diese Verbindung nach der von Morin angegebenen Methode dar, wobei die von Lechatelier, Deville und Jacquemart gegebenen Winke nicht unberücksichtigt blieben. Nach dem Verfahren der ersteren geht man von dem Material Bauxit aus, welches 60 bis 75 Proc. Thonerde und 12 bis 20 Proc. Eisenoxyd enthält. Das Mineral wird entweder mit Aetznatron oder mit Soda aufgeschlossen. Im ersteren Falle wird dasselbe im gepulverten Zustande mit Natriumlauge gekocht, wodurch sich eine Lösung von Natriumaluminat bildet. Im zweiten Falle wird eine Mischung des Minerals mit calcinirter Soda in einem Flammenofen erhitzt, bis eine herausgenommene Probe mit Salzsäure nicht mehr aufbraust, d. h. bis alles Natriumcarbonat zersetzt ist. Die durch Auslaugen der Schmelze gewonnene Flüssigkeit wird nach dem Klären zur Trockne abgedampft. Das Produkt ist ein weisses Pulver mit einem Stich ins Grünlichgelbe, trocken anzufühlen und leicht zu verpacken. So wie es im Handel vorkommt, besteht es aus

Thonerde	48 Proc.
Natron	44 „
Chlornatrium und Glaubersalz .	8 „

Die Formel $2Al_2O_3, 3Na_2O$ würde erfordern

Thonerde . . .	52,79 Proc.
Natron	47,21 „

Das Natriumaluminat ist in kaltem wie in heissem Wasser mit gleicher Leichtigkeit löslich. Aus der Luft absorbirt die äussere Schicht etwas Feuchtigkeit und Kohlensäure, weshalb das so veränderte Produkt beim Auflösen eine durch suspendirte Thonerde trübe Flüssigkeit gibt. Die Lösungen der Verbindung bleiben lange klar, wenn sie kein höheres spec. Gewicht haben als 10 bis 12° B. (= 1,00 bis 1,07). Das Verfahren der Darstellung des Natriumaluminates kann, wie es scheint, noch dadurch vereinfacht werden, dass man zum Aufschliessen des Bauxits Glaubersalz gemengt mit Kohle verwendet. Endlich kann auch diese Verbindung erhalten werden, indem man eine Mischung von Bauxit mit Kochsalz in einem Flammenofen glüht und einen Strom erhitzten Wasserdampf darüber leitet. Nach der von Lechatelier, Deville und Jacquemart vorgeschlagenen Methode der Darstellung des Aluminates ist Aluminiumsulfat der Ausgangspunkt; man fällt aus ihr die Thonerde und löst letztere in Natriumlauge auf. Das Natriumaluminat findet Anwendung als Mordant in der Färberei und Zeugdruckerei, zur Bereitung von Lackfarben, zum Härten der Steine und zur Herstellung künstlicher Steine, zum Leimen der Papiermasse, zum Verseifen der Fette in der Stearinkerzenfabrikation, wobei sich Thonerdeseife bildet, durch Essigsäure in Aluminiumacetat und Fettsäure zerlegt wird und seit einiger Zeit in grosser Menge bei der Fabrikation von Milchglas (Halbporzellan). Bei der von Balard empfohlenen Methode der Sodafabrikation aus Bauxit, Glaubersalz und Kohle tritt das Natriumaluminat als Zwischenprodukt auf, welches durch Kohlensäure in Soda und in Thonerde zerlegt wird [1]).

Anwendung des Alauns und des Aluminiumsulfates.

Der Alaun findet in Folge der grossen Verwandtschaft der in ihm enthaltenen Thonerde zu den Gespinnstfasern, namentlich Wolle und Baumwolle eines theils, anderntheils zu den Farbstoffen (mit Ausschluss der Theerfarben) Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, insofern die Thonerde die Verbindung des Farbstoffes mit der Faser vermittelt. Auf der Eigenthümlichkeit des Thonerdehydrates, mit den Farbstoffen Verbindungen einzugehen, beruht die Anwendung des Alauns zur Darstellung der Lackfarben. Der Alaun dient ferner als Läuterungsmittel beim Ausschmelzen des Talges, zum Härten des Gypses, zum Unlöslichmachen des Leimes in der Handpapierfabrikation und zur Herstellung des vegetabilischen Leimes (Aluminiumpinat) in der Maschinenpapierfabrikation, zur Darstellung des Aluminiumacetates. In der Weiss- oder Alaungerberei macht eine Lösung von Alaun und Kochsalz die geschwellten Häute weissgar. Aluminiumoleat und -palmitat (Thonerdeseife) dienen zum Garmachen des Leders nach Knapp's Verfahren. Der Alaun dient ferner als Klärungsmittel vieler Flüssigkeiten, z. B. schlammigen Trinkwassers; im letzteren Falle werden, indem der Alaun aus dem Schlamm Thonerde aufnimmt und in unlöslichen Alaun übergeht, die in dem Wasser suspendirten Unreinigkeiten von dem niederfallenden Alaun eingehüllt und die Flüssigkeit wird dadurch geklärt. Eine siedend gesättigte Lösung von Alaun, Kochsalz und Salpeter wird zum Färben des Goldes benutzt.

Aluminiumacetat.

Das Aluminiumacetat, essigsaure Thonerde, $(Al_2(C_2H_3O_2)_6$ wird durch Zersetzung von Aluminiumsulfat mit Bleiacetat, Baryum- oder Calciumacetat erhalten; die von

1) Die *Pennsylvania Salt manufacturing Company* in Philadelphia und in Natrona bei Pittsburg (U. S.) bringt grosse Mengen von Natriumaluminat unter dem Namen *Natrona refined Saponifier* für die Seifenfabrikation in den Handel.

dem Bleisulfat, Baryum- oder Calciumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet: die zurückbleibende Masse ist gummiartig und nicht krystallisirbar, zerfliesslich und sehr zusammenziehend. Lässt man sie an der Luft verdunsten, so geht das Aluminiumacetat unter Verlust von Essigsäure in eine in Wasser vollkommen unlösliche Verbindung (stark basisches Aluminiumacetat) über. Im reinen Zustande findet diese Verbindung weit seltener Anwendung als in Form einer Mischung von Alaun, Kaliumacetat und Kaliumsulfat, in welchem Zustande sie die Rothbeize *(mordant rouge)* bildet. Soll neutrales Aluminiumacetat mit Hülfe von Alaun dargestellt werden, so wendet man auf 100 Th. Bleizucker 62,6 Th. Alaun an, wenn die Zersetzung gegenseitig eine vollständige sein soll. Meist nimmt man aber den Alaun im Ueberschuss. Vortheilhafter ist es, Alaunlösung vorher durch Natriumcarbonat in unlöslichen Alaun zu verwandeln und diesen dann in Essigsäure zu lösen, und am vortheilhaftesten, seit dem Entstehen der Kryolith- und Bauxitindustrie, dass man die aus Natriumaluminat ausgeschiedene Thonerde in Essigsäure löst. Man setzt zuweilen der Rothbeize Mittel zu, die deren schnelles Trocknen auf den Stoffen verhindern sollen, z. B. Glycerin, Chlorzink, Kochsalz und Salmiak. Arsenigsäure, die man früher oft zusetzte, wird zu diesem Zwecke nicht mehr verwendet. Man verwendet das Aluminiumacetat als Beize in der Baumwollfärberei und Zeugdruckerei, sowie zum Wasserdichtmachen von Wollgeweben.

Thonerdehydrat. Thonerdehydrat, Aluminiumhydrat $Al_2(OH)_6$, erhält man in folgender Weise. Zu Natriumaluminat (welches beim Zersetzen des Kryoliths mit Aetzkalk und als Zwischenprodukt beim Aufschliessen des Bauxits auftritt) setzt man Kalkbrei, wobei unlösliches Calciumaluminat sich abscheidet:

$$Al_2(ONa)_6 + 3Ca(OH)_2 = 6Na(OH) + Ca_3Al_2O_6.$$

Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Lösung mit einer neuen Menge von Calciumaluminat zersetzt, wobei Thonerdehydrat sich abscheidet, welches ausgewaschen und getrocknet wird:

$$Ca_3Al_2O_6 + 12HCl = 3CaCl_2 + Al_2Cl_6 + 6H_2O$$
$$Al_2O_6 + Ca_3Al_2O_6 + 6H_2O = 3CaCl_2 + 2Al_2(OH)_6.$$

Man erhält das Thonerdehydrat auch durch Fällen einer Lösung von Natriumaluminat mit Kohlensäuregas oder mit Natriumbicarbonat oder mit Salmiak. Ebenso auch durch Fällen einer Alaunlösung mit Natriumcarbonat.

Minder wichtige Thonerdeverbindungen. Von den übrigen Thonerdesalzen finden technische Anwendung das Aluminiumthiosulfat (nach E. Kopp's Vorschlage zum Mordanciren von Baumwollzeugen anwendbar), ferner das Aluminiumhypochlorit unter dem Namen Wilson's Bleichflüssigkeit zum Bleichen, das Aluminiumsulfit zur Läuterung des Rübensaftes in der Zuckerfabrikation, zu Desinfectionszwecken und zum Conserviren von Thiersubstanzen und das Aluminiumoxalat zum Conserviren der Steine (Marmor, Dolomit, Kalkschiefer und Kohle). Das Chloraluminium wurde vor einigen Jahren unter dem Namen Chloralum oder Chloralium in concentrirter Lösung als fäulnisswidriges und desinficirendes Mittel in den Handel gebracht; gegenwärtig findet es zum Carbonisiren (Entkletten) der Wolle Anwendung.

Ultramarin.

Ultramarin. Das Ultramarin[1]) ist die prächtig blaue Farbe, die man früher aus dem Lasurstein *(Lapis Lazuli)*[2]) ausschied, jetzt aber künstlich in den Ultramarin-

1) Vgl. Böckmann, J. 1876. 537; 1861. 238; Böttinger, J. 1876. 544; Breunlin, J. 1856. 119; Büchner, J. 1874. 463; 1875. 590; 1879. 463; Dollfus, J. 1875. 584; Elsner, J. 1855. 112; Fischer, J. 1876. 555; Fürstenau, J. 1861. 248; 1871. 336; 1872. 236; Forcrand, J. 1878. 496; 1879. 464; Gentele, J. 1856. 125; 1861. 245; Guckelberger, J. 1882. 428; Guimet, J. 1878. 493; Gmelin, J. 1862. 286; Habich, J. 1855. 114; Heumann, J. 1877. 418; 1878. 496; 1879. 465; 1880. 386; Hoffmann, J. 1873. 375; 1875. 572; 1878. 499; 1879. 426; Knapp und Ebell, J. 1878. 468; 1879. 438 und 453; Lehmann, J. 1878. 484; 1879. 488; Leykauf, J. 1855. 115; Lüssy, J. 1875. 589; Morgan, J. 1873. 391; Morel, J. 1878. 495; 1879. 459; Plicque, J. 1878. 491; Philipp, J. 1876. 536; 1877. 413; 428; 1878. 489; Rickmann, J. 1879. 438; Ritter, J. 1860. 226; 1879. 442; Scheffer, J. 1874. 463; Schützenberger, J. 1876. 537; Silber, J. 1880. 384; 1881. 355; Stölzel, J. 1855. 111; Stein, J. 1868. 311; 1871. 327, 335 und 338; 1872. 315; 1877. 419; Suguira, J. 1878. 496; Unger, J. 1872. 309; 1874. 464; 1877. 415 und 418; Wilkens, J. 1856. 120; Zeltner, J. 1878. 497; 1880. 383.

2) Beiläufig sei bemerkt, dass Nordenskjöld (1857), H. Vogelsang (1874) und T. Morel

fabriken Europa's in der Menge von mindestens 30000 Tonnen jährlich darstellt; Deutschland führte i. J. 1882 5430 Tonnen Ultramarin aus. Der Lasurstein findet sich in schön blauen Massen von 2,75 bis 2,95 spec. Gewichte. Aus diesem Steine stellte man ehedem das Ultramarin dar, indem man die wenigen guten Stücken gröblich pulverte, glühte, in Wasser abschreckte und das erhaltene feine Pulver mit sehr verdünnter Essigsäure digerirte, um das mit dem Lasurstein gemengte Calciumcarbonat aufzulösen. Darauf wurde der Lasurstein auf dem Reibstein fein gerieben, mit einem gleichen Gewichte eines Gemenges von Harz, Wachs, Leinöl und Burgunderpech gemischt. Diesen Teig knetete man unter Wasser so lange, als dasselbe noch blau gefärbt wird; aus dem Wasser setzt sich das Ultramarin als feines Pulver ab. Auf diese Weise erhielt man ungefähr 2 bis 3 Proc. Ultramarin, welches wegen seiner Schönheit und Seltenheit, wegen seiner Unveränderlichkeit am Lichte, im Oel und auch im Kalke in sehr hohem Preise stand. Durch die chemische Analyse des Lasursteines gelangte man zur genauen Kenntniss der Zusammensetzung desselben, welche nach vielen fruchtlosen Versuchen zur Darstellung des künstlichen Ultramarins führte, das dem natürlichen an Güte und Schönheit der Farbe nichts nachgibt und sowohl das natürliche, als auch andere blaue Farben, wie z. B. die Smalte in den meisten Fällen ersetzen kann. Der Lasurstein besteht annähernd in 100 Theilen aus 45,40 Th. Kieselerde, 31,67 Th. Thonerde, 9,00 Th. Natron, 5,89 Th. Schwefelsäure, 0,95 Th. Schwefel, 3,52 Th. Kalk, 0,42 Th. Chlor und 0,12 Th. Wasser.

Künstliches Ultramarin. Das künstliche Ultramarin wurde von Chr. Gmelin i. J. 1822 beobachtet[1]). Die ersten deutschen Ultramarinfabriken wurden gegründet 1836 in Wermelskirchen (von Leverkus) und 1838 in Nürnberg (von J. Zeltner und Heyne unter Mitwirkung von Leykauf).

Rohstoffe. Die Rohstoffe sind: 1) ein möglichst eisenfreies Aluminiumsilicat, am besten Porzellanerde, 2) calcinirtes Natriumsulfat, 3) calcinirte Soda, 4) Schwefelnatrium (als Nebenprodukt der Fabrikation), 5) Schwefel, 6) Holzkohlen- oder Steinkohlenpulver.

Als Aluminiumsilicat verwendet man Porzellanthon oder eine weisse Thonart, deren Zusammensetzung von der Porzellanerde nicht sehr abweicht. Geringe Beimengungen von Kalk und Magnesia sind nicht schädlich; der Eisenoxydgehalt soll nicht über 1 Proc. betragen. Die Ultramarinfabrik in Meissen verarbeitet Porzellanerde von Seilitz bei Meissen, die Nürnberger Fabrik zum Theil Porzellanthon von Tirschenreuth in der Oberpfalz. Der zur Herstellung des Ultramarins sich eignende Thon (Kaolin) soll möglichst nach der Formel $H_2Al_2Si_2O_8$ zusammengesetzt sein; ob die Kieselerde darin vollständig in Gestalt von Silicat oder zum Theil frei enthalten ist, scheint gleichgültig zu sein. Hat auch der Thon in Folge beigemengten Sandes die angegebene Zusammensetzung nicht, so erhält er dieselbe doch durch das Schlämmen, welches genau auf dieselbe Weise wie in der Porzellanfabrikation ausgeführt wird. Der geschlämmte Thon wird getrocknet und nach dem Trocknen geglüht, wodurch der Thon mürbe und spröde wird, und sich nun leicht pulvern lässt. Nach dem Pochen wird der Thon gesiebt, um ihn in staubförmiges Mehl zu verwandeln. Wie die Versuche von E. Büchner u. A. zeigen, ist ohne Kieselerde Ultramarin nicht herzustellen. Das Glaubersalz oder Sulfat, in der Ultramarinbereitung zuerst von Leykauf in Nürnberg angewendet, darf keine freie Säure enthalten und muss frei von Blei und möglichst frei von Eisen sein. Die beim Auslaugen des

(1879) in überzeugender Weise darthaten, dass der Lasurstein ein Gemenge ist und die Selbstständigkeit einer Mineralspecies für ihn nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Dem steht allerdings der Umstand entgegen, dass C. Grünzweig und R. Hoffmann im künstlichen Ultramarinblau blaue Krystalle beobachteten, obgleich die Meinung nicht ausgesprochen wurde, dass das, was man reines Ultramarin zu nennen gewöhnt sei, in dem Grade seine Reinheit mit einem rein krystallisirten Salze zu vergleichen, also als eine absolut homogene Substanz aufzufassen wäre (vgl. J. 1876 S. 555).

1) Nach C. v. Kaiser sei J. N. v. Fuchs (in Landshut) der Erste gewesen, der künstliches Ultramarin und zwar bereits 1819 dargestellt habe. Vgl. v. Fuchs gesammelte Schriften, München 1866 S. 16.

Rohultramarins erhaltene Lauge liefert dem Betriebe namhafte Mengen von Sulfat. Auf dem Blaufarbenwerk Marienberg bei Bensheim erhält man auf 100 Th. reines Ultramarin 25 bis 30 Th. Sulfat. Kaliumsalze bilden kein blaues Ultramarin, wohl aber Baryumsalze[1]). Die calcinirte Soda wird im gesiebten Zustande aufbewahrt. Sie muss mindestens 90grädig sein. In neuester Zeit zieht man in einigen Fabriken das Aetznatron der Soda vor. Das Schwefelnatrium (bei der Anwendung als Sulfuret von der Formel Na_2S in Rechnung gebracht) tritt in der Regel als Nebenprodukt der Fabrikation auf und wird entweder in flüssiger Form oder eingetrocknet und pulverisirt angewendet. Den Schwefel wendet man in Form von Stangenschwefel an; er wird als staubförmiges Pulver vorräthig gehalten. Die Kohle, welche zur Entfernung des Sauerstoffs dient, wurde in die Ultramarinfabrikation von Leykauf eingeführt; man wendet sie an in Gestalt von Holzkohle oder Steinkohle: von letzterer benutzt man nur backende, wenig Asche hinterlassende. Beide Kohlenarten werden vor ihrer Anwendung in ein feines Pulver verwandelt. Zu diesem Behufe bedient man sich entweder der Pulverisirtrommeln, wie in der Schiesspulverfabrikation, oder man mahlt die Kohle in Sandstein- oder Granitmühlen mit Wasser, bis sie in einen feinen Schlamm verwandelt worden ist, welcher nach dem Trocknen zerdrückt und gesiebt wird. Einige Fabriken wenden neben der Kohle noch Colophonium und Theerasphalt an. Zu gewissen Sorten von röthlich blauem Ultramarin, welche der Einwirkung des Alauns widerstehen sollen, kommt noch ein Antheil Kieselerde (fein zerriebener Quarzsand oder am besten als Nebenprodukt auf nassem Wege erhalten, oder endlich Kieselguhr oder Infusorienerde). Anhangsweise sind hier noch zu erwähnen die weissen Stoffe, welche zum Mischen und Strecken des fertigen Ultramarins gebraucht werden wie Lenzin (roher Gyps, auch Annalin genannt), Schwerspathpulver und Barytweiss. Bei der Herstellung der Waschkugeln findet endlich noch Mehl Anwendung. Ueber den Vortheil der Anwendung des Kryoliths in der Ultramarinfabrikation gehen die Ansichten der Betheiligten sehr auseinander, doch ist auf alle Fälle das Material viel zu theuer. Von den Natronverbindungen Natriumaluminat und Natronwasserglas hat man versuchsweise in der Ultramarinbereitung ebenfalls Gebrauch gemacht.

Darstellung des Ultramarins.

Fabrikationsverfahren des Ultramarins. Die verschiedenen Methoden der Ultramarindarstellung lassen sich auf folgende drei zurückführen, nämlich:

1) Fabrikation von Sulfat- oder Glaubersalz-Ultramarin;
2) „ „ Soda-Ultramarin;
3) „ „ Kieselerde-Ultramarin.

Die beiden ersten Sorten bilden Ultramarin mit niedrigem Kieselerdegehalt und von reinblauem Farbton, die letzte dagegen Ultramarin mit hohem Kieselerdegehalt und röthlichem Farbton.

Sulfat-Ultramarin wird nach dem sogenannten Nürnberger Verfahren aus Kaolin, Sulfat und Kohle dargestellt. Die Fabrikation desselben zerfällt a) in die Herstellung des grünen Ultramarins und b) in die Ueberführung desselben in Ultramarinblau.

a) Herstellung des grünen Ultramarins. Bei der Bereitung des Satzes ist sowohl das Verhältniss der Materialien, als auch eine höchst innige Mengung von grosser Wichtigkeit. Die Verhältnisse, in welchen die Rohmaterialien gemengt werden, sind sehr verschieden; in jedem Falle muss 1) Natron als Sulfat oder Soda in solcher Menge in die Mischung eintreten, dass durch das Natron das Kaolin aufgeschlossen und die Hälfte der Kieselsäure des Thons getättigt werden kann; 2) noch so viel Natron neben Schwefel vorhanden sein, um eine gewisse Menge Natriumpolysulfuret zu bilden; 3) noch Schwefel und Natrium als Natriumsulfuret (Na_2S) in dem Gemisch übrig bleiben, nachdem man vom ganzen Gemenge so viel grünes Ultramarin, wie sich dessen Zusammensetzung nach den neueren Analysen ergeben hat, abgezogen hat, als die in der Mischung vorhandene Kieselerde und Thonerde zu bilden vermögen. Als Norm für Mischungen können folgende gelten:

1) Fr. Kuhlmann fand in einem Ofen, welcher zur Reduction von Schwerspath zu Schwefelbaryum diente, Baryum-Ultramarin, d. i. Ultramarin, in welchem das Natrium durch Baryum ersetzt war.

	I.	II.
Porzellanthon (wasserfrei) . . .	100	100
Calcinirtes Natriumsulfat	83—100	41
Calcinirte Soda	—	41
Kohle	17	17
Schwefel	—	13

100 Th. calcinirte Soda werden durch 80 Th. calcinirtes Sulfat, 100 Th. des letzteren durch 60 Th. trockenes Schwefelnatrium ersetzt.

Der Satz, der in der Regel in grösseren Mengen dargestellt und in Vorrath aufbewahrt wird, kommt in Chamottetiegel, in welche er mit passenden Holzkeulen eingestampft wird [1]). Das Erhitzen geschieht in Oefen, deren Construktion der der kleinen Porzellanöfen ähnlich ist bei erforderlicher hoher und gleichförmiger Temperatur. Die Dauer eines Brandes beträgt 7 bis 10 Stunden. Man lässt den Ofen verschlossen erkalten. Der Inhalt der Tiegel erscheint als eine gesinterte Masse von grauem, oft gelbgrünem Ansehen; er wird wiederholt abgewässert. Das so erhaltene Ultramarin ist eine lockere, schwammige, aus kleinen und grossen porösen Stücken bestehende Masse, die auf Mühlen bis zur äussersten Feinheit gemahlen wird; das Pulver wird gewaschen und nach dem Waschen getrocknet. Nachdem das Produkt noch in Quetschmühlen trocken gerieben und durch Haarsiebe geschlagen wurde, ist es als grünes Ultramarin sowohl zum Verkauf, als auch zur Ueberführung in blaues Ultramarin anwendbar.

Das grüne Ultramarin zeigt sich nach C. Stölzel zusammengesetzt aus:

Thonerde	30,11	
Eisen	0,49	(Eisenoxyd 0,7)
Calcium	0,45	
Natrium	19,09	(Natron 25,73)
Kieselerde	37,46	
Schwefelsäure	0,76	
Schwefel	6,08	
Chlor	0,37	
Magnesia, Kali, Phosphorsäure . . .	Spuren	
	94,81	
Sauerstoff	5,19	
	100,00	

Die untersuchte Sorte war aus der Ultramarinfabrik in Kaiserslautern.

Das grüne Ultramarin hat als grüne Farbe im Ganzen nur einen untergeordneten Werth, indem es an Schönheit den meisten Kupferfarben weit nachsteht.

b) Ueberführung des Ultramaringrüns in Ultramarinblau (Blaubrennen). Die Ueberführung des grünen Ultramarin in blaues kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden und bietet keine Schwierigkeit dar, gegenwärtig findet aber meist diese Ueberführung durch Rösten mit Schwefel bei niedriger Temperatur und unter Luftzutritt statt, so dass der Schwefel zu Schwefligsäure verbrennen kann, wobei zugleich ein Theil des Natriums sich oxydirt, welches dann aus dem blauen Ultramarin als Natriumsulfat ausgezogen wird. Der im grünen Ultramarin enthaltene Schwefel bleibt jedoch, nur mit weniger Natrium verbunden, vollständig zurück. Bei dem in mehreren Ultramarinfabriken üblichen Röstverfahren wendet man kleine, über einem Feuerraume fest eingemauerte Cylinder an, deren hinterer Boden mit einer Oeffnung versehen ist, in welche die Axe einer Flügelwelle gesteckt werden kann. Der

1) Glüht man diesen Satz bei Luftabschluss, so erhält man eine weisse Masse, die nach dem Behandeln mit Wasser eine weisse lockere Substanz darstellt, welche Ritter mit dem Namen weisses Ultramarin belegt hat. Sie wird an der Luft grün und beim Erhitzen an der Luft blau. Für weisses und blaues Ultramarin, beide aus fettem Thon mit Sulfat und Kohle hergestellt, fand R. Hofmann in zwei aus verschiedenen Operationen stammenden Proben folgende Zusammensetzung (auf wasserfreies Ultramarin berechnet):

	weiss	*blau*
Thonerderückstand	0,71	1,21
Kieselerde	35,00	37,49
Thonerde	30,10	31,75
Natron und Kali	28,00	23,77
Gesammtmenge an Schwefel	6,25	6,69
Schwefel und Schwefelsäure	—	0,59

Beim Uebergang des weissen Ultramarins in blaues tritt Natrium aus.

vordere Theil lässt sich leicht hinwegnehmen; dieser Theil hat eine Oeffnung für die durchgehende Axe der Flügelwelle, eine kleine Oeffnung unten und eine grössere oben, zum Eintragen des Schwefels dienend, welche beide mit Riegeln verschlossen werden können. An der obern Seite des Cylinders befindet sich noch eine weitere kleine Oeffnung zum Austreten der Schwefligsäure. Der Cylinder wird mit der Flügelwelle versehen, mit 12 bis 15 Kilogrm. grünem Ultramarin beschickt, verschlossen und in dem Ofen erhitzt. Von Zeit zu Zeit werden die Flügel gedreht, um das Ultramarin gleichmässig zu erhitzen. Nachdem der Inhalt des Cylinders so weit erhitzt worden ist, dass eine Probe des in die Oeffnung geworfenen Schwefels sich von selbst entzündet, mässigt man das Feuer, wirft alsdann in den Cylinder 0,5 Kilogrm. Schwefelpulver, dreht die Flügelwelle und lässt die Füllöffnung offen, damit der Schwefel verbrennen kann. Man dreht langsamer, bis keine Schwefeldämpfe mehr entweichen. Dieselbe Behandlung mit Schwefel wird so lange wiederholt, bis eine herausgenommene Probe die höchste Reinheit und Intensität der blauen Farbe zeigt. In einigen Fabriken beendigt man das Fertigrösten nicht auf einmal, sondern man laugt das Produkt, ehe es ganz blau geworden ist, noch einmal aus, mahlt, knetet und siebt es; es wird dadurch eine gleichförmigere Bläuung erzielt, weil keine Körner verbleiben können, welche inwendig grünlicher wären als aussen. Die blaugebrannten Ultramarine sind dann erst Handelswaare, wenn sie nochmals ausgelaugt, getrocknet und gesiebt worden sind. Die helleren Sorten werden durch weisse Zusätze erzeugt. — Nach einem anderen Röstverfahren wendet man eine Art gemauerter Muffelöfen oder solche Herdöfen an, in welche die Flamme der Heizung nicht eintreten kann. Das Ultramarin wird auf dem Herde in einer 6 bis 8 Centim. hohen Schicht gleichmässig ausgebreitet und so lange unter Verschluss der Thüre erhitzt, bis hineingeworfener Schwefel sogleich zu brennen beginnt. Man wirft eine Schaufel voll Schwefelpulver auf und lässt dasselbe unter Umrühren mit einer eisernen Krücke verbrennen. Diese Operation wird wiederholt, bis der Ton und die Intensität der blauen Farbe nicht mehr zunimmt.

Es ist noch nicht entschieden, ob die deutsche (Nürnberger) Methode des Blaubrennens in Cylindern oder die auf Herden den Vorzug verdiene. Bei letzterer Methode, wo man das Ultramaringrün in einer Art Backofen, dessen Herd von unten geheizt wird, erhitzt und mit Schwefel blau brennt, ist die Wirkung eine schnellere, weil viel grössere Berührungsflächen vorhanden sind, als bei ersterer Methode. Aber bei jedem dieser Verfahren geht noch viel Schwefligsäure verloren; dieser Verlust ist so bedeutend, dass die Ultramarinfabriken durch geeignete Verbindung ihrer Röstöfen mit Bleikammern grosse Mengen von Schwefelsäure erzeugen können, während gegenwärtig die entweichende Schwefligsäure der Fabrik selbst und der Umgegend lästig wird. Mit der so gewonnenen Schwefelsäure könnten die Ultramarinfabriken einen grossen Theil ihres Sulfates selbst darstellen. Wenn man das blaue Ultramarin durch Verdrängung auslaugt, so lassen sich ziemlich concentrirte Sulfatlösungen erhalten, welche in der Fabrikation Anwendung finden können, nachdem man das Eisen daraus durch Kalk entfernt hat. Hanstein sucht die in der Lauge enthaltene Schwefelsäure dadurch auszunutzen, dass er sie als Barytweiss fällt. Das Ultramarin nimmt beim Blaubrennen mit Schwefel zwar an Gewicht zu, beim Auswaschen aber im Ganzen nur einige Procente ab. Beim nachlässigen Auswaschen backt das Ultramarin in den Fässern, in denen es aufbewahrt wird, nach und nach wieder zusammen. Das letzte Präpariren des Ultramarins geschieht auf der granitnen Präparirmühle mit Bodenstein und Laufer von 1,3 bis 1,6 Meter Durchmesser. Die fein geriebene Farbe wird nun noch geschlämmt und die verschiedenen Schlämmwässer in Bottiche von Nr. 00, 1, 2, 3 u. s. w. abgelassen, woraus die verschiedenen Sorten Farbe gewonnen werden. Während des Schlämmens geht auch das Versetzen der helleren Sorten des Ultramarins mit Porzellanthon vor sich. Die breiige Masse von geschlämmtem Ultramarin wird in hanfene Säcke gebracht und ausgepresst und nach dem Auspressen auf Horden in geheizten Räumen getrocknet. Die getrocknete Masse wird gesiebt.

Fabrikation von Soda-Ultramarin.

Das Soda-Ultramarin, wie es in Hessen, in der Rheinpfalz, Hannover, Frankreich und Belgien dargestellt wird, ist entweder reines Soda-Ultramarin oder ein Gemenge davon mit Sulfat-Ultramarin. Der Satz besteht beispielsweise aus:

	I.	II.	III.
Kaolin	100	100	100
Sulfat	—	41	—
Soda	100	41	90
Kohle	12	17	6
Schwefel	60	13	100
Colophonium	—	—	6

Das Erhitzen des Gemenges geschieht in Häfen oder besser in Flammenöfen. Es bildet sich zunächst weisses Ultramarin oder Ultramarinmutter, hierauf ein grün gefärbtes Produkt, das zerreiblich und so porös ist, dass es den Sauerstoff mit grosser Leichtigkeit zu absorbiren vermag. Daher wird beim Erkalten des Flammenofens der grösste Theil des Produktes in Ultramarinblau übergeführt. Ultramaringrün kann daher nach diesem Verfahren nicht dargestellt werden. Mengt man das erhaltene unvollkommene Blau (ein Gemisch von Ultramarinmutter mit blauem Ultramarin) mit Schwefel und unterwirft es in grossen Muffeln, deren Boden aus feuerfesten Platten besteht und die Decke aus Eisen, dem Blaubrennen, so erhält man in Folge der Einwirkung von Schwefligsäure Ultramarinblau, welches sich nach dem Auswaschen, Mahlen und Schlämmen von dem Endprodukt des Nürnberger Verfahrens durch dunklere Färbung und grösseren Farbenreichthum auszeichnet. Je mehr Schwefel und Soda dem rohen Gemenge zugesetzt wird, desto mehr erlangt das Rohprodukt die Eigenschaft, eine blaue Farbe anzunehmen, so dass bei geeigneten Mischungsverhältnissen ein schönes Ultramarinblau, welches keiner weiteren Behandlung mit Schwefel bedarf, sofort im ersten Brande sich bildet.

Versuche von F. Fischer an einem Tiegelofen, in welchem das Ultramarin in 24 bis 30 Stunden direkt fertig gebrannt wurde, ergab:

Tiegelofen. Morgens 6 Uhr angezündet.

Zeit		Schwefeldioxyd	Kohlendioxyd	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Temperatur	Bemerkungen
Uhr	Min.							
9	—	2,67	9,93	0	6,4	81,0	—	Feuer niedergebrannt. Weisse Dämpfe.
9	30	2,58	10,12	0	7,1	80,2	473	Desgl.
10	30	3,28	12,12	0	4,8	79,8	522	Desgl. Schieber theilweise geschlossen.
11	—	2,89	10,01	0	6,2	80,9	696	Desgl.
11	30	3,04	8,26	0	8,7	80,0	—	Desgl.
12	—	2,76	10,54	0	6,2	80,5	—	Desgl.
12	40	2,10	10,80	0	6,0	81,1	700	Desgl.
2	50	2,27	12,63	0	3,0	82,1	—	Luftzuführung mit Steinen zugelegt.
3	40	3,12	17,88	0	0	79,0	—	Gleich nach dem Schüren.
3	47	2,95	13,05	0	2,1	81,9	733	Mehr Luft zugeführt.
4	—	3,25	15,15	0,1	0,4	81,1	—	Unmittelbar nach dem Schüren.
4	20	1,48	5,62	0	10,4	82,5	—	Völlig abgebrannt. Dämpfe undurchsichtig weiss.
4	40	1,40	11,20	0	4,8	82,6	714	Etwa 10 Minuten nach dem Schüren.
5	10	0,70	3,80	0	13,8	81,7	—	Völlig abgebrannt. Dämpfe stark weiss.
5	45	0,34	2,56	0	16,3	80,8	698	Desgl. Luftzuführungsöffnungen werden wieder zugesetzt.
6	10	0,47	5,93	0	11,1	82,5	—	
6	16	1,11	14,39	0	3,4	81,1	—	Gleich nach dem Schüren.
6	30	0,64	6,16	0	10,1	83,1	730	Inzwischen nicht geschürt.

Die Gasanalysen bestätigen, dass der Process in Tiegelöfen rascher verläuft als in Muffelöfen. Schon 2 bis 3 Stunden nach dem Anfeuern des Ofens beginnt eine lebhafte Entwicklung von Schwefligsäure; nach etwa 10 Stunden fällt der Gehalt der Gase an Schwefeldioxyd von 2 bis 3 auf 0,5 Proc. Die Verbrennungsgase der Muffelöfen enthalten in der Regel kaum 0,5 Proc. An eine vortheilhafte Verwerthung dieser verdünnten und unregelmässig entwickelten Gase für den Bleikammerprocess ist hiernach kaum zu denken. Die Ausnützung des Brennmaterials in den Tiegelöfen ist, wie der Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase zeigt, sehr gut und ungleich besser als in Muffelöfen, welche von viel überschüssiger atmosphärischer Luft durchstrichen werden. Dadurch erklärt sich auch der unverhältnissmässig grössere Brennmaterialverbrauch

derselben. Nach Reinecke erfordern 100 Kilogrm. blauer Rohbrand im Tiegelofen 50 Kilogrm., im Muffelofen dagegen 146 Kilogrm. einer guten westphälischen Steinkohle.

Kohlenoxyd ist in den Gasen für gewöhnlich nicht vorhanden; nur unmittelbar nach dem Schüren wurden einige Male geringe Mengen desselben aufgefunden. Von einer reducirenden Flamme in den Ultramarinöfen ist demnach nicht die Rede. Im Gegentheil zeigt der Sauerstoffverlust in den Verbrennungsgasen, der in Tiegelöfen selbst auf 3 Proc. steigt, dass, abgesehen von dem zur Bildung von Schwefeltrioxyd erforderlichen Sauerstoff, die Ultramarinmasse während des Brennprocesses Sauerstoff absorbirt.

Die Schwefligsäure ist keineswegs das ausschliesslich Wirksame beim Blaubrennen. Brennender Schwefel bildet jederzeit neben Schwefligsäure noch Schwefelsäureanhydrid, welches ebenso bläut wie Schwefligsäure, aber auch noch bequemer indirekt durch Mischen der Ultramarinmasse mit entwässertem Kalium- (oder Natrium-) bisulfat und Erhitzen. Das Blau entwickelt sich dann schon bei mässiger Temperatur — vor der sichtbaren Glühhitze — durch die ganze Masse. Das weitaus beste und bequemste Mittel zum Bläuen des Ultramarins, wenigstens im Kleinen, ist trocknes Chorwasserstoffgas, über die auf beginnende Rothglut erhitzte Masse geleitet. Die Wirkung des Chlorwasserstoffes erklärt zugleich die schon von Gentele beobachtete Eigenschaft des Salmiaks, Ultramarin zu bläuen; es ist lediglich ein mittelbares Bläuen mit Chlorwasserstoff. Denn bei der betreffenden Temperatur besteht das Chlorammon nicht als solches in Dampfform, sondern zerfällt in Folge der Dissociation in ein Gemenge von Chlorwasserstoff- mit Ammoniakdampf. Der letztere hat keine bläuende Wirkung auf Ultramarinmutter. Den bereits genannten Säuren, welche das Vermögen besitzen, Ultramarinmutter zu bläuen, reiht sich noch Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure an. Bei diesen ist die Wirkung, wenn auch deutlich, doch matt; weitaus am unvollkommensten und trägsten bei der Kohlensäure. Wie man sieht, haben sämmtliche bis dahin aufgezählte Mittel das eine gemein, dass sie in dem Process des Blaubrennens als Säureanhydride zum Angriff kommen. Auch entwässerte Borsäure und wasserfreie Phosphorsäure, mit der zu bläuenden Masse zusammengerieben, verwandeln diese beim Erhitzen in Blau. — Als ein kräftig bläuendes Mittel ist schliesslich noch das Chlor zu erwähnen. Ein mittels Durchleiten durch concentrirte Schwefelsäure getrockneter Strom von Chlorgas, in einer Verbrennungsröhre über Ultramarinmasse geleitet, wirkt ganz wie Chlorwasserstoff und zwar ebenfalls bei sehr niederer, kaum sichtbar werdender Glühhitze. In allen diesen Fällen entsteht durch Austreten von Natrium ein durch Auswaschen zu entfernendes Natronsalz. Beim Behandeln von weissem Ultramarin mit Chlorwasserstoff in der Glühhitze bildete sich blaues Ultramarin neben Chlornatrium, wie aus Versuchen von Knapp hervorgeht. Die Ergebnisse der Analyse beider Ultramarine waren folgende:

	Weisses Ultramarin	Blaues Ultramarin
Kieselsäure	40,26	38,68
Thonerde	29,69	27,70
Natron	24,38	16,56
Thonerde (in Wasser löslich) . .	—	2,04
Chlornatrium	—	10,63
Schwefel im Ganzen	6,89	6,09
„ als Schwefelwasserstoff abscheidbar . . .	3,81	2,00

Fabrikation von Kieselerde-Ultramarin.

Das Kieselerde-Ultramarin ist Soda-Ultramarin, bei dessen Bereitung fein zertheilte Kieselerde zugesetzt wurde und zwar 5 bis 10 Proc. vom Gewicht des Kaolins. Das durch das Kieselerdeverfahren dargestellte Ultramarin ist stets blau und die weitere Behandlung mit Schwefel fällt weg.

Es widersteht einer Alaunlösung und zwar um so besser, je mehr Kieselerde es enthält, und ist durch eine eigenthümlich röthliche Färbung charakterisirt, deren Intensität mit der Kieselerdemenge wächst. Das Kieselerdeverfahren liefert für viele Zwecke das vorzüglichste Produkt, leider bietet aber die Fabrikation in Folge der Neigung des kieselsäurereichen Gemisches im Ofen zu sintern, grosse Schwierigkeiten.

Die Zusammensetzung der beiden Haupt Ultramarinsorten mit röthlichblauem (I) und mit rein blauem Ton (II) ergibt sich aus folgenden Analysen von R. Hofmann:

	I	II
Thonrückstand	3,61	2,11
Kieselerde	40,77	37,77
Thonerde	23,74	29,54
Kali	0,83	1,38
Natron	18,54	21,61
Schwefel	13,58	7,87
	101,07	100,28

Kieselreiches Blau aus der Hirschberger Fabrik (I bis III) und ebensolches aus der Marienberger Fabrik (V und VI), untersucht, gaben nach Guckelberger folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	V	VI
Silicium	19,2	19,0	19,0	19,3	19,3	19,0
Aluminium . . .	12,6	12,7	13,0	12,5	12,8	13,0
Natrium	16,5	16,8	16,5	16,8	16,1	15,9
Schwefel	14,2	14,0	13,8	13,9	14,0	14,0
Sauerstoff	37,5	37,5	37,7	37,5	37,8	38,1

Violettes Ultramarin. Seit dem Jahre 1873 bringt die Nürnberger Ultramarinfabrik violettes und rothes Ultramarin in den Handel. Dasselbe wird durch Behandeln von blauem, grünem oder weissem Ultramarin bei erhöhter Temperatur und Luftzutritt mit Säuren oder Salzen, welche bei starkem Erhitzen Säure abgeben, erhalten. Erst soll sich Violet bilden, dann bei weiterer Erhitzung und Behandeln mit Säure Roth. Auch noch durch Hydroxylirung von Blau und Grün entsteht Violet.

Constitution des Ultramarins. Seit dem ersten Bekanntwerden des Ultramarins haben sich die Chemiker mit der Constitution des Ultramarins oder der Frage beschäftigt, auf welche Weise in dem Ultramarin die Moleküle gruppirt seien, welche Verbindung namentlich die blaue Färbung bewirke. Marggraf war der Erste, der diese Frage zu beantworten versuchte; im Jahre 1758 widerlegte er die damals verbreitete Ansicht, dass der Lasurstein Kupfer enthalte und dass dieses die Ursache der Färbung sei; da die Analyse ihm Eisenoxyd ergab, so erklärte er das Eisen in dem Ultramarin für das färbende Princip. Guyton de Morveau schrieb die Farbe dem Schwefeleisen zu, eine Ansicht, die bis auf die neuere Zeit von vielen Chemikern vertreten wurde, obgleich ihr mehrere, namentlich Brunner, entgegentraten. Wenn nun gleich alle Analysen des Ultramarins einen Eisengehalt anzeigen, so ist es doch Thatsache, dass die meisten Ultramarinfabrikanten nach eisenfreiem Thone und Sulfat trachten. Man zählt deshalb gegenwärtig die geringe Menge Eisen zu den unwesentlichen Bestandtheilen des Ultramarins. Alle Chemiker waren darüber einig, dass bei der Feststellung einer rationellen Formel des Ultramarins nur vier Substanzen, nämlich Kieselerde, Aluminium, Natrium und Schwefel in Betracht zu ziehen seien, über die rationelle Formel selbst und über die Theorie der Bildung des Ultramarins, namentlich der Ueberführung des grünen in blaues, herrschte dagegen keine Uebereinstimmung.

Da nach Guckelberger im Farbstoff für Si_2 ziemlich genau Na_2 enthalten sind, so muss die Beschickung etwa für Si_2 Na_4 enthalten. Der Einwirkung von SO_2 bei geeigneter Temperatur ausgesetzt, kann ohne Sauerstoffaustritt aus $Na_2 + 2SO_2 = S + Na_2SO_4$ entstehen, d. h. der nascente Schwefel füllt die Lücke aus, welche durch den Austritt von Na_2 entstanden; man kann daher vielleicht aus $Si_2Al_2Na_4O_9$ eine Verbindung $Si_2Al_2Na_2SO_9$ erhalten, d. h. Ultramarinblau. Danach ist kein Na_2S in der Verbindung und, wenn sich unter dem zersetzenden Einfluss von wässerigen Säuren Schwefelwasserstoff oder neben diesem Schwefligsäure entwickelt und sich zugleich Schwefel abscheidet, so geschieht dies, weil mit dem nascenten Schwefel sich die Bestandtheile des Wassers umsetzen. Die Zusammensetzung des Ultramaringrüns entspricht der Formel $Si_6Al_6Na_8S_2O_{24}$. Unter dem Einfluss der Temperatur werden die 5 Mol. Na_2SO_4 der Beschickung durch die Kohle zu $5Na_2SO_3$. Bei steigender Temperatur zerfallen 4 Mol. Na_2SO_3 in $3Na_2SO_4 + Na_2S$. Das 5. Molekül mag vorerst als unverändert gedacht werden. Das regenerirte Sulfat (3 Mol.) wird durch Kohle wieder zu $3Na_2SO_3$ reducirt, die mit dem noch vorhandenen Molekül Na_2SO_3 die bekannte Umwandlung durch die Hitze erfahren, so dass in einem gewissen Stadium $3Na_2SO_4$ und $2Na_2S$ vorhanden sind. Bei Zunahme der Temperatur wird endlich die SiO_2 in Reaction treten, unter Mithilfe der Kohle entzieht sie dem schwefelsauren Natrium Na_2O; es entsteht $Si_6Al_6Na_6O_{24}$, ein ungesättigter mit 2 freien Affinitäten begabter Kern. Die entweichende SO_2 wirkt auf die vorhandenen $2Na_2S$; es entsteht Sulfat und

$$\begin{array}{ccc} & \overset{OO}{\vee} & \overset{OO}{\vee} \end{array}$$

2NaS, welche die freien Affinitäten des Kerns befriedigen. So entsteht NaS—Si—O . . . Si—O—SNa, d. i. Ultramaringrün.

In den blauen Schichten geht anfänglich dasselbe vor sich, aber die aus den grünen entweichende SO_2 wirkt Natrium entziehend; es entsteht hier eine neue Menge Na_2SO_4, so dass im Rohgrün $^3/_5$, im Rohblau $^4/_5$ Schwefel gefunden werden müssen, wie die Versuche auch ergeben haben; $^1/_5$ des Schwefels entweicht zum Theil als SO_2, zum Theil als Schwefel. Die von Silber untersuchte Verbindung ist nach Guckelberger als $Si_6Al_6Na_4(OH)_2O_{23}$ zu betrachten. Denkt man sich nun in dieser Verbindung HO durch das gleichwerthige NaS ersetzt, so ist der einfachste Ausdruck für Ultramarinblau gefunden $= Si_6Al_6Na_4(NaS)_2O_{23}$. Das kieselreiche Blau $Si_6Al_6Na_4(NaS)_2O_{20} + S_2$ enthält den Schwefel entweder als NaS—S, oder es wirken —S—S— statt Al_2O_3. Guckelberger stellt schliesslich folgende Formeln auf:

Kieselarmes Ultramarin $\left\{\begin{array}{l} Si_6Al_6Na_7O_{24} \\ S_3< \\ Si_6Al_6Na_6O_{23} \\ S_3< \\ Si_6Al_6Na_7O_{24} \end{array}\right.$ Kieselreiches Ultramarin $\left\{\begin{array}{l} Si_6Al_4S_2Na_7O_{21} \\ S_3< \\ Si_6Al_4S_2Na_6O_{20} \\ S_3< \\ Si_6Al_4S_2Na_7O_{21} \end{array}\right.$

Eigenschaften des Ultramarins.

Eigenschaften und Anwendung des Ultramarins. Das Ultramarin ist ein unfühlbares lasurblaues Pulver, das sich in Wasser nicht löst und an dasselbe nichts abgeben darf; es wird von alkalischen Laugen nicht angegriffen, jedoch durch Säuren, selbst durch sauer reagirende Salze, wie z. B. durch concentrirte Alaunlösung, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas entfärbt[1]). Die Bezeichnung, säurefestes Ultramarin, welche man in neuerer Zeit einer Sorte Ultramarinblau gegeben hat, bezieht sich nur auf die Widerstandsfähigkeit gegen Alaun, welche durch Zugeben von Kieselerde dargestellt wird.

Es hat als blaue Farbe die Smalte und ähnliche Kobaltfarben fast gänzlich, den Lakmus und das Berlinerblau zum Theil verdrängt. Es dient besonders zum Malen und Tünchen auf Kalkgrund, sowie in der Wasserglasmalerei oder Stereochromie, zum Tapetendruck, in der Buntpapierfabrikation, zum Druck auf Leinwand, Baumwoll-, Woll-, und Seidenzeuge, in der Buchdruckerei und in der Lithographie u. s. w. Ein grosser Theil des Ultramarins wird ferner angewendet, um an sich gelblich- oder röthlichweisse Stoffe dem Auge rein weiss erscheinen zu lassen. Die blaue Farbe des Ultramarins wirkt auf den schmutziggelben Ton zu Weiss ergänzend. Man nennt diese Art der Anwendung des Ultramarins das Blauen, das indessen weit richtiger das Weissen zu nennen wäre. So blaut man unter anderen die Leinwand, die Papiermasse, die Wäsche, die Kalkmilch beim Anstreichen, die Stärke, das Barytweiss, die Stearin- und Paraffinmasse zur Kerzenfabrikation und endlich auch den Zucker. Man hat in neuerer Zeit die Frage aufgeworfen, ob der Ultramarinzusatz zum Zucker nicht nachtheilig sei. Wenn man aber in Betracht zieht, dass das Ultramarin aus lauter der Gesundheit nicht schädlichen Substanzen besteht, dass ferner die Menge des Ultramarins im Zucker eine verschwindend kleine ist, so wird diese Frage unbedingt mit Nein beantwortet werden müssen. Das grüne Ultramarin, ein glanzloses Pulver, welches namentlich als ordinäre Tüncher-, seltener als Tapetenfarbe Anwendung findet, ist mitunter mit Indigcarmin und einer gelben Zinnlackfarbe geschönt. In dem violetten Ultramarin hat man namhafte Mengen von Gyps nachgewiesen.

Es wird zuweilen behauptet, dass dem Ultramarin mitunter Indig und Berlinerblau zur Erhöhung des Farbentones zugesetzt, dass es ferner oft mit Smalte und Berlinerblau verfälscht werde. Derartige Verunreinigungen und Verfälschungen kommen wohl gegenwärtig nicht mehr vor, da der Preis selbst der besseren Ultramarinsorten geringer ist, als der der genannten Substanzen. Kreide, die man früher häufig zusetzte, findet sich heutzutage äusserst selten als Verfälschungsmittel des Ultramarins, da man in dem Thon und dem Annalin (gemahlenem Rohgyps zuerst von der Annenmühle bei Osterode a. H. dargestellt) ein weit geeigneteres Mittel zum Strecken des Ultramarins hat. Schwerspathpulver und Permanentweiss finden sich mitunter dem Ultramarin beigemengt, jedoch kommt am häufigsten, wie bemerkt, der Gyps vor. Ein Zusatz von Glycerin oder Syrup hält das Gemisch feucht und lässt es dunkler erscheinen, so dass der Laie bei 6 Thln. Gyps auf 1 Thl. Ultramarin die Beimengung noch nicht bemerkt. Beim Gebrauch zeigt sich freilich die Geringwerthigkeit eines solchen Produkts; so bekommt man bei der Anwendung zu Firniss eine völlig unbrauchbare graublaue käsige Masse.

1) Der Lapis lazuli widersteht der Einwirkung des Alauns und selbst der mittelstarker Essigsäure. Das in den Sodaöfen hin und wieder sich findende Ultramarin hat dieselbe Säurefestigkeit. Die weit geringere Stabilität der meisten künstlichen Ultramarine deutet an, dass die Fabrikation desselben bei weitem noch nicht ihren Höhepunkt erreicht hat.

IV. Abschnitt.

Technik des Glases, der Thonwaaren, des Gypses und Mörtels.

Glasfabrikation.

Geschichte. Glas (wahrscheinlich von dem sächsischen *glisnian*, gleissen, glänzen) [1]) ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, doch weiss man nicht, wo und wann es zuerst hergestellt wurde. Da aber der Belustempel in Aegypten, dessen Alter auf 12 000 Jahre geschätzt wird, aus gebrannten Ziegelsteinen hergestellt ist, welche dann auch mit Glasur versehen wurden, so wird die Auffindung des Glases auch nicht viel später erfolgt sein. Die Herstellung des Glases scheint dann zuerst in Aegypten vervollkommnet zu sein. So finden sich auf den Reliefs der Königsgräber von Beni-Hassan am rechten Nilufer, die unter der 18. Dynastie, also etwa 1800 Jahr v. Chr. entstanden sind, neben anderen Gewerbtreibenden auch Glasbläser in voller Thätigkeit. Aus dem 17. Jahrh. v. Chr. haben wir eine blaue und weisse gläserne Urne, welche zeigt, dass die Aegypter schon damals die Kunst des Ueberfangens und die Anwendung des Schleifrades kannten. Sesostris liess im Jahre 1643 v. Chr. eine Bildsäule aus smaragdgrünem Glase giessen. Im alten Theben ist eine, der Königin Kamaka geweihte Schmuckperle mit eingeschliffenen Inschriften aus dem 15. Jahrhundert v. Chr. aufgefunden. Hauptsitze der alten Glasindustrie waren Alexandria und die phönicischen Städte Sidon und Tyrus; den erforderlichen Sand lieferten namentlich die Ufer des Belus, die Soda die Natronseen bei Memphis. Im Mittelalter lieferte der Orient nur schlechtes Glas.

In Rom wird ägyptisches Glas zuerst von Cicero erwähnt; dann kommen ägyptische Glasbläser nach Rom. Hier entwickelte sich die Glasindustrie derart, dass schon zur Zeit des Nero werthvolle Kunstwerke aus den römischen Hütten hervorgingen. Als Trinkgefässe wurden schon allgemeiner geschliffene Gläser verwendet, die Wände mit kostbaren Glasmosaiken bekleidet; in Pompeji kannte man bereits Glasfenster.

Nach Plinius wurde 1 Th. Sand mit 3 Th. ägyptischer Soda und etwas Braunstein verschmolzen; ausserdem scheinen theilweise gefärbte Schlacken von metallurgischen Processen verwendet zu sein. Wie zahlreiche Analysen zeigen, ist aber die Zusammensetzung der alten Gläser doch im Wesentlichen dieselbe wie heute, nur enthalten sie weniger Kalk, so dass es scheint, dass dieser lediglich aus den unreinen Rohstoffen stammt. Nach Girardin enthielt ein in einem römischen Grabe bei Rouen gefundenes Glas auch wesentliche Mengen von Blei, doch meint Peligot, dass die Alten noch keinen eigentlichen Bleikrystall kannten. Wahrscheinlich aus dem 2. Jahrhundert stammende Gläser von Autun enthalten nach Peligot in 100 Thln.:

SiO_2	66,7	66,0	67,4	70,9	69,4	69,4
CaO	5,8	7,2	2,7	7,9	6,4	7,1
Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3 . .	2,8	3,0	5,4	4,5	2,9	2,8
Na_2O, K_2O	24,7	23,8	24,5	16,7	21,3	20,7

1) Nach anderen Angaben von dem Sanskritworte „Kelasa“.

Da die Gläser neben Natron auch Kali enthalten, so hat zu ihrer Herstellung die Asche von Seepflanzen gedient.

Mit dem Verfall Roms verloren auch die römischen Glashütten ihre Bedeutung; die Glasbläser gingen auf Veranlassung von Constantin I. (330) namentlich nach Byzanz, wo sich die Glasindustrie mehrere Jahrhunderte zu grosser Blüthe entwickelte, bis sie nach dem Fall auch dieses Reiches nach Venedig übersiedelte. Im Jahre 1289 wurden die Glashütten nach Murano verlegt, wo die Glasbläserkunst sich zu solcher Vollkommenheit entwickelte, dass die hier im 16. und 17. Jahrhundert hergestellten Kunstwerke noch heute mustergültig sind.

Inzwischen entwickelte sich auch in Deutschland eine selbständige Glasindustrie. Das erzeugte Glas zeichnete sich wegen seiner Herstellung aus Holzasche als Kaliglas namentlich durch grössere Widerstandsfähigkeit dem venetianischen gegenüber aus, ohne aber damals dessen Schönheit zu erreichen. Glasmalerei und Spiegelfabrikation sind jedoch als deutsche Erfindungen hervorzuheben; erstere wurde 1389 von Deutschland nach Rom gebracht, und die anfangs kleinen Spiegel wurden im 12. Jahrhundert mit Blei-, seit dem 14. Jahrhundert mit Zinnamalgam belegt. Immerhin war die Anwendung des Glases lange Zeit beschränkt, war es doch noch zu Luther's Zeit eine Seltenheit, dass die Fenster der Privathäuser Glasscheiben hatten. Jetzt hat Deutschland etwa 330 Hütten mit 600 Oefen und 33 000 Arbeitern.

Die böhmische Glasindustrie entwickelte sich im 15. bis 17. Jahrhundert zu einer Höhe, die sie heute noch nicht wieder erreicht hat. Frankreich soll schon seit Anfang unserer Zeitrechnung Glashütten gehabt haben, die aber erst im 18. Jahrhundert gutes Glas lieferten. Englische Glashütten werden zum ersten Male im 15. Jahrhundert erwähnt, russische, von Deutschen eingerichtet im 17. Jahrhundert, und in Amerika wurde 1790 die erste Glashütte erbaut.

Zusammensetzung des Glases. Sehen wir zunächst von den nur mit Alkalien geschmolzenen Gläsern ab, deren Zusammensetzung meist zwischen $R_2O \cdot 2SiO_2$ und $R_2O \cdot 4SiO_2$ schwankt und die, wegen ihrer Löslichkeit in Wasser, von Fuchs Wasserglas genannt wurden, so ist Glas ein durch Schmelzen hergestelltes Gemenge verschiedener Silicate, welches in hoher Temperatur dünnflüssig ist, beim Abkühlen erst zähflüssig wird und dann gewöhnlich zu einer amorphen durchsichtigen harten Masse erstarrt. Bedingung ist, dass ausser den Verbindungen der Kieselsäure (die theilweise durch Borsäure ersetzt werden kann) mit Kali oder Natron auch solche mit den Elementen der Calcium-, Magnesium- oder Eisengruppe gleichzeitig vorhanden sind, um das Alkalisilicat gegen atmosphärische und chemische Einflüsse möglichst widerstandsfähig zu machen. Da hierzu vorwiegend Calcium- und Bleisilicate gewählt werden, zu denen bei farbigen Gläsern noch andere Metalle zutreten, so kann man im Wesentlichen folgende Gruppen unterscheiden:

1) Alkalisilicate oder Wasserglas; 2) Natron-Kalksilicate oder Natronglas; 3) Kali-Kalksilicate oder Kaliglas; 4) Alkali-Bleisilicate oder Bleiglas; 5) farbiges Glas.

Schreiben wir der leichteren Uebersichtlichkeit wegen die Bestandtheile des Glases getrennt als Anhydride, so ist die einfachste Formel für Natronglas: $xNa_2O \cdot yCaO \cdot zSiO_2$; in dem Kaliglase ist dann Na durch K, in dem Bleiglase Ca durch Pb vertreten.

Dumas meint bereits, Glas habe ebenso gut eine bestimmte Zusammensetzung als gewisse Mineralien, oder es sei doch ein Gemenge bestimmter Silicate; die von ihm untersuchten Gläser entsprechen dem Sättigungsverhältniss $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$. Dieser Formel würde für die Natrongläser die Zusammensetzung 67,0 Proc. SiO_2, 17,3 Proc. Na_2O und 15,7 Proc. CaO; für die Kaligläser 61,6 Proc. SiO_2, 24,1 Proc. K_2O und 14,3 Proc. CaO entsprechen. Vergleichen wir hiermit die Zusammensetzung verschiedener Gläser auf der Tabelle (S. 379), so ergibt sich, dass das im Handel vorkommende gute Glas durchweg viel mehr Kieselsäure enthält. Da aber, wie bereits Berthier nachgewiesen hat, ein höherer Kieselsäuregehalt das Glas strengflüssiger und härter macht, der Kalk aber namentlich die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse bedingt, so bezeichnet Benrath als „Glas" allerdings auch Silicate, deren Sättigung der allgemeinen Formel $RO \cdot 2SiO_2$ entspricht, hebt aber hervor, die für

alle Zwecke der Glasfabrikation günstigste Zusammensetzung der Gläser (abgesehen von optischen Gläsern) liege zwischen den Grenzen $Na_2O . CaO . 6SiO_2$ und $5Na_2O . 7CaO . 36SiO_2$, wobei Na wieder durch K, Ca durch Pb ersetzt werden kann. Daraus würden sich folgende Zusammensetzungen ergeben:

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	PbO
$K_2O . CaO . 6SiO_2$	70,6	—	18,4	11,0	—
$Na_2O . CaO . 6SiO_2$	75,3	13,0	—	11,7	—
$K_2O . PbO . 6SiO_2$	53,2	—	13,9	—	32,9
$5K_2O . 7CaO . 36SiO_2$	71,5	—	15,6	12,9	—
$5Na_2O . 7CaO . 36SiO_2$	75,5	10,8	—	13,7	—
$5K_2O . 7PbO . 36SiO_2$	51,6	—	11,2	—	37,2

Zusammensetzung des Natronglases.

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	SO_3
Fensterglas von Saarbrücken	71,27	12,50	—	14,13	—	1,44	—	—	0,21
Desgl. von Witten	72,25	13,02	—	13,40	—	1,23		—	0,12
Desgl. von Stollberg	72,42	12,71	—	13,81	—	0,93		—	0,14
Glaskolben v. Stender, Gr. Rüden, Hannover	73,79	13,94	0,60	8,61	0,12	0,68	0,58	0,32	—
Spiegelglas von Münsterbusch	72,31	11,42	—	14,96	—	—	0,81	—	—
Fensterglas von dort	72,80	12,30	—	14,10	—	0,73		—	—
Verbrennungsröhre von Warmbrunn, Quilitz & Cp.	74,06	11,46	3,92	9,71	—	0,98		—	—
Weisses Medicinglas einer rheinischen Hütte	72,07	18,45	—	8,96	—	0,54		—	—
Weisshohlglas von Zwiesel	78,39	13,91	—	7,10	—	0,21	0,24	0,15	—
Gegossenes Spiegelglas v. Amelung & Sohn bei Dorpat	74,05	10,95	—	12,96	—	1,87		—	—
Becherglas aus Petersburg	74,66	10,36	4,32	9,13	—	0,78		—	—
Russisches halbweisses Hohlglas	74,00	17,44	—	7,35	—	0,21	0,20	0,80	—
Desgl.	69,99	17,96		9,90	—	0,39	1,11	0,65	—
Venetianisches Fensterglas	68,60	8,10	6,90	11,90	2,10	1,20	0,30	—	—
Weisses Glas von Bagneaux bei Nemours	72,0	17,0	—	6,4	—	1,1	2,6	—	—
Französisches Arzneiglas	62,0	16,4	—	15,6	2,2	0,7	2,4	—	—
Französisches Kronglas f. Leuchtthürme	72,1	12,0	—	15,7	—	Spur	Spur	—	—
Engl. Spiegelglas der Brittischen Gesellschaft, St. Helens	77,36	13,06	3,02	5,31	—	0,92	Spur	—	—
Desgl. der London-Themse-Gesellschaft	78,69	11,63	1,34	6,10	—	Spur	2,68	—	—
Desgl. der London-Manchester-Gesellschaft	77,91	12,36	1,73	4,85	—	—	3,60	Spur	—
Fensterglas von Charleroi, Belgien	74,82	13,01	—	11,21	—	1,03		—	Spur
Amerikanisches Pressglas	75,00	18,62	—	5,18	0,52	0,19	0,11	0,38	—

Kaliglas	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO
Weisses Glas aus Venedig	68,6	6,9	8,1	11,0	2,1	0,2	1,2	0,1
Desgl. von Neuwelt in Böhmen . .	71,7	12,7	2,5	10,3	—	0,3	0,4	0,2
Böhmisches Glasrohr	74,4	18,5	—	7,2	—	—	0,1	—
Desgl.	73,13	11,49	3,07	10,43	0,26	0,13	0,30	0,46
Desgl.	71,6	11,0	—	10,0	2,3	3,9	2,2	0,2
Böhmisches Spiegelglas	67,7	21,0	—	9,9	—	—	1,4	—
Böhmisches Glas, mittel	76,0	15,0	—	8,0	—	—	1,0	—
Weinglas von Nortjö, Finnland .	74,37	12,71	3,42	9,02	—	0,71 (Fe₂O₃ + Al₂O₃)		—
Spiegelglas von Dorpat	62,29	21,12	6,78	6,50	—	3,25		—
Russisches Bierglas	73,90	12,55	6,90	5,65	—	0,90		—

Bleiglas	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO
Krystallglas von Bonèche	56,0	6,6	—	—	34,4	—	1,0	—
Desgl. aus London zu chemischen Apparaten	59,2	9,0	—	—	28,2	0,4	—	1,0
Desgl. von Newcastle	51,4	9,4	—	—	37,4	2,0		—
Desgl. von Baccarat.	51,1	7,6	1,7	—	38,3	1,3		—
Französischer Lampencylinder . .	48,1	12,5	—	0,6	38,0	0,5	—	—
Flint von Guinaud	42,5	11,7	—	0,5	43,5	—	1,8	As_2O_5 Spur
Desgl. von Waldstein bei Wien . .	75,24	12,51	—	1,48	10,48	Spur	Spur	—
Französisches Pressglas.	50,18	11,62	—	—	38,11	Spur	0,14	Spur
Englisches Pressglas	61,27	7,07	7,55	1,05	22,36	—	0,86	—

Schott hat eine Reihe Schmelzversuche gemacht, die ihm Gläser folgender Zusammensetzung ergaben:

	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.
SiO_2 . . .	2	50,4	3	60,4	4	67,0	5	71,8	6	75,3	3	50,0	4	57,1	5	62,4
CaO . . .	1	23,6	1	18,8	1	15,6	1	13,4	1	11,7	1	15,6	1	13,3	1	12,6
Na_2O . .	1	26,0	1	20,8	1	17,4	1	14,8	1	13,0	2	34,4	2	29,6	2	26,0

Das Glas I entglaste beim langsamen Erkalten völlig, II grösstentheils und III, welches der Dumas'schen Formel entspricht, wenig. Dagegen war IV, welches der Formel $Na_2O . CaO . 5SiO_2$ entspricht, sehr gut. Die Probe V konnte nur sehr schwer zum Schmelzen gebracht werden, VI war zur Hälfte entglast, VII und VIII waren wieder scheinbar gut, würden aber wohl nur wenig widerstandsfähig gewesen sein. Schott glaubt, dass sich für sämmtliche Gläser des täglichen Gebrauches keine einheitliche Normalformel aufstellen lasse. Während Fensterglas der obigen Formel $Na_2O . CaO . 5SiO_2$ entsprechen könne, müsse Spiegelglas mehr Kieselsäure, aber weniger Kalk, Hohlglas dagegen mehr Kalk enthalten.

R. Weber (J. 1879. 530) gibt folgende Analysen bewährter Gläser:

Kieselsäure SiO_2	Thonerde Al_2O_3	Kalk CaO	Magnesia MgO	Bleioxyd PbO	Kali K_2O	Natron Na_2O	Zusammen	SiO_2 : CaO : Na_2O
71,23	1,70	16,39	0,20	—	—	10,78	100,30	4,0 : 1 : 0,6
71,03	2,98	15,62	0,15	—	—	10,76	100,54	4,2 : 1 : 0,6
71,92	0,85	13,65	0,16	—	—	13,42	100,00	4,8 : 1 : 0,88
73,35	0,73	11,91	0,71	—	—	13,12	100,00	5,3 : 1 : 0,9
72,68	1,06	12,76	0,26	—	—	13,24	100,00	5,2 : 1 : 0,9
72,66	0,95	15,20	0,25	—	—	10,94	100,00	4,4 : 1 : 0,6
70,58	1,01	16,07	0,80	—	—	11,77	99,23	3,8 : 1 : 0,6
74.58	1,23	5,57	0,14	0,34	17,90	—	99,76	12,5 : 1 : 2
75,81	1,01	7,38	0,10	—	11,39	4,84	100,53	9,6 : 1 : 1,5
72,13	1,41	11,51	—	—	5,66	10,06	100,77	5,8 : 1 : 1
75,23	2,12	8,00	0,03	—	6,38	8,84	100,60	8,8 : 1 : 1,5
70,07	1,02	12,13	0,32	—	15,03	2,00	100,57	5,2 : 1 : 0,85
53,70	1,12	0,17	—	37,02	7,36	0,70	100,07	5,3 : 1 : 0,5
53,70	1,07	0,59	—	34,91	9,12	0,30	99,69	5,3 : 1 : 0,6
52,41	0,96	0,77	—	35,24	10,37	0,08	99,83	5,1 : 1 : 0,64
45,24	0,82	0,36	—	47,06	6,80	—	100,28	3,5 : 1 : 0,33

Das Glas löst im feurig-flüssigen Zustande Metalle (Gold, Kupfer, Silber, Blei), Oxyde (SnO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3, Fe_3O_4, Mn_3O_4, SiO_2, CaO) und Salze (Calciumphosphat, Fluoraluminium, Natriumsulfat), bildet beim raschen Erstarren damit eine gleichartige amorphe Masse, während beim langsamen Abkühlen ein Theil der gelösten Stoffe amorph oder in Krystallen ausscheidet (z. B. Kupfer, Al_2O_3, SnO_2, Cr_2O_3). Selbst das überschüssige Alkali scheint im Glase lediglich gelöst zu sein. Das nur mit Alkali geschmolzene Glas entspricht derselben Sättigung; dasselbe löst in hohen Temperaturen bis zu 84 Proc. überschüssige SiO_2, die sich aber beim langsamen Erkalten wieder ausscheidet.

Wie bereits erwähnt, kann Calcium auch durch eine Reihe anderer Elemente im Glase ersetzt werden. So hat Pelouze durch Zusammenschmelzen von

	I	II
Sand	250	250
Kohlensaures Natrium . .	100	100
Magnesia	50	50
Kohlensaures Calcium . .	—	60

folgende Gläser erhalten:

SiO_2	68,9	65,7
Na_2O	16,2	15,0
MgO	14,9	12,0
CaO	—	7,3
Specif. Gew.	2,47	2,54

Die Gläser sind zwar sehr leichtflüssig, entglasen aber ungemein leicht, namentlich II.

Während dem Glassatze schon mehrfach Baryum- und Strontiumverbindungen zugesetzt wurden, hat Benrath gezeigt, dass man zwar scheinbar auch das Alkali durch Baryt ersetzen kann, wie die folgenden Analysen dreier Glasproben zeigen, von denen III nach Peligot in St. Gobin hergestellt war:

	I	II	III
SiO_2	44,93	54,69	46,5
CaO	6,61	17,06	6,3
BaO	44,98	24,51	47,2
Al_2O_3, Fe_2O_3	3,48	3,74	—

dass aber diese, kaum der Sättigung $RO . 2SiO_2$ entsprechenden Gläser selbst von verdünnten Mineralsäuren stark angegriffen werden, somit völlig unbrauchbar sind. Dagegen war das folgende Glas gut, dessen Analyse unter I mitgetheilt ist und dessen Zusammensetzung nahezu dem Aequivalentverhältnisse $Na_2O . CaO . BaO . 9SiO_2$ entspricht:

	I	II
SiO_2	65,14	74,19
Na_2O	9,37	17,02
CaO	5,29	2,88
PbO	—	0,86
BaO	17,18	5,16
$Al_2O_3 . Fe_2O_3$. .	2,57	0,58
SO_3	0,45	0,28

Unter II ist die Analyse eines guten englischen Pressglases angegeben, dessen specif. Gewicht 2,524 ist; in Mastricht wird mittels Witherit ein ebenfalls gutes Baryt-Bleiglas hergestellt, welches der Formel $4K_2O . 2BaO . 3CaO . 3PbO . 36SiO_2$ entspricht, daher von Benrath als Stütze seiner Sättigungsformel aufgeführt wird.

Bemerkenswerth sind die Versuche von Lamy, Thallium in das Glas einzuführen. Aus 300 Thln. Sand, 400 Thln. Thalliumcarbonat und 100 Thln. Kaliumcarbonat oder 300 Thln. Sand, 200 Thln. Mennige und 335 Thln. Thalliumcarbonat erhielt er ein leicht schmelzbares, völlig homogenes Glas von 4,235 specifischem Gewicht und mit dem Brechungsindex für den gelben Strahl 1,71; schliesslich gelang es selbst ein Glas von 5,625 specifischem Gewicht und 1,965 Brechungsindex zu erhalten.

Andererseits hat man das Calcium theilweise durch Zink ersetzt; ein sehr gutes Glas zu optischen Zwecken von Maes in Clichy hatte folgende Zusammensetzung:

SiO_2	ZnO	PbO	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	CaO	As	Alkalien u. Borsäure
56,61	13,50	4,10	0,40	0,70	Spur	24,69

Das aus unreinen Stoffen hergestellte Flaschenglas kann wegen seines hohen Gehaltes an Thonerde und Eisenoxyd der Normalformel natürlich nur annähernd entsprechen, wie auch die Zusammensetzung guter Flaschen in folgender Tabelle I (S. 383) zeigt. Uebersteigt aber der Gehalt an Thonerde, Kalk und Alkalien ein gewisses Maass, so werden die Gläser minder widerstandsfähig gegen Wasser und Säuren und somit unbrauchbar. Folgende Analysen von Gläsern, die sich beim Gebrauch schlecht bewährt haben, lassen in der That erkennen, dass das Verhältniss der Bestandtheile des Glases keinen allzu grossen Spielraum gestattet (s. Tabelle I S. 383).

In einer Schaumweinfabrik trübten sich alle Weine, welche in die Flaschen einer neuen Lieferung gefüllt waren. E. Eggers (J. 1884. 627) prüfte daher das Verhalten verschiedener Flaschen gegen verdünnte Weinsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure und fand, dass in einigen der Säuregehalt in kurzer Zeit erheblich abnahm. Die Untersuchung des Glases von zwei schlechten (I. II.), zwei mittelmässigen (IV. V.) und zwei ziemlich guten Flaschen (III. VI.) ergaben folgende Zusammensetzung (s. Tabelle II S. 383).

Tabelle I.

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	F_2O_3	Al_2O_3	MnO	SO_3
Gute Weinflasche von Souvigny .	60,0	3,1	—	22,3	—	4,0	8,0	1,2	—
Desgl. von Saint Etienne	60,4	3,2	BaO 0,9	20,7	0,6	3,8	10,4	—	—
Desgl. von Epinac	59,6	3,2	—	18,0	7,0	4,4	6,8	0,4	P_2O_5 0,4
Gute Champagnerflasche	58,4	9,9	1,8	18,6	—	8,9	2,1	—	—
Flaschenglas von Follembray . .	61,35	2,80	2,01	24,66	—	5,51	3,67	—	—
Desgl. von Montplaisir	66,04	2,83	2,82	22,88	—	2,78	2,65	—	—
Französische Flasche, die von Wein angegriffen wurde . . .	52,4	—	4,4	32,1	—	6,0	5,1	—	—
Eine desgl. englische	49,00	7,25	2,0	24,75	2,00	10,0	4,1	Spur	—
Englische Weinflasche, gut. . .	59,00	10,00	1,7	19,90	0,50	7,0	1,2	—	—
Desgl. auf der Pariser Ausstellung	53,25	4,25	—	25,5	2,0	15,0		—	—
Schwedische Flasche, mit Flussspath geschmolzen	55,20	6,99	2,85	15,40	1,08	3,60	11,00	2,79	F 1,75
Flasche von Siemens in Dresden	63,91	7,05	—	14,52	—	13,97			0,55
Wasserstandglas, schlecht	69,55	13,61	0,41	15,09	0,42	0,33	0,42	—	—
Dasselbe von Wasser angegriffen.	70,12	13,01	0,42	14,94	0,38	0,39	0,37	—	—
Wasserstandglas, zerfressen . . .	72,63	14,86	—	9,92	—	2,07		—	Spur
Blinde Glasscheibe	69,37	21,11	—	7,54	—	1,55		—	0,40
Undurchsichtiges Glas	73,64	16,54	—	7,85	—	1,59		—	0,38
Opalisirendes Spiegelglas	73,70	17,18	—	6,53	—	1,89		—	0,70
Fleckiges Fensterglas	66,47	5,61	18,79	5,60	—	3,10		—	—

Tabelle II.

	SiO_2	Fe_2O_3 + Al_2O_3	Mn	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
I	53,15	13,14	Spur	14,69	0,84	14,83	3,21
II	52,90	12,85	„	15,88	0,95	14,27	3,16
III	56,34	11,34	„	16,05	1,15	11,44	3,46
IV	55,02	12,11	„	16,21	1,04	12,11	3,59
V	62,95	6,80	„	16,72	1,80	9,26	1,40
VI	57,16	11,79	„	11,79	0,90	15,41	2,72

Kalk-Thonerdeglas. Bekanntlich hat schon J. Pelouze (J. 1867. 349) die Herstellung eines Thonerdeglases versucht, ohne jedoch nennenswerthe Erfolge zu erzielen. O. Korschelt empfiehlt nun die Herstellung eines weissen Glases aus Thonerde, Kieselsäure und Kalk. Als Rohstoffe sollen namentlich die Porzellanerde von Meissen, welche aus 77 Proc. Kieselsäure, 18 Proc. Thonerde und 5 Proc. Wasser besteht, sowie ein Eisen freier Kalkspath oder gebrannter Kalk verwendet werden. Quarz wird nur dann zugesetzt, wenn der verwendete Thon nicht genug Kieselsäure enthält. Immer wird das Gemenge so gewählt, dass der Glassatz aus 55 bis 67 Th. Kieselsäure, 10 bis 18 Proc. Thonerde und 35 bis 15 Th. Kalk besteht. Ein Gemenge von 100 Th. Meissener Porzellanerde und 41 Th. gebranntem Kalke würde z. B. enthalten: 55,2 Proc. Kieselsäure, 14,2 Proc. Thonerde und 30,6 Proc. Kalk. Der Kalk des Satzes kann ganz oder theilweise durch Magnesia oder Baryt vertreten werden. Magnesia macht den Satz zwar schwerer schmelzbar, erlaubt aber die Verwendung Magnesia haltiger Kalke bezieh. Dolomit (J. 1883. 592).

Phosphorglas aus geschmolzenem phosphorsaurem Calcium hergestellt, wird für solche Gefässe empfohlen, welche mit Fluorwasserstoff in Berührung kommen (vgl. J. 1877. 504).

Löslichkeit des Glases. Während noch Boyle (1664) und Margraf meinten, aus reinem Wasser entstehe bei fortgesetzter Destillation Erde, wussten schon Kunkel (1744), Lavoisier (1770) und Scheele, dass das Glas vom Wasser mehr oder weniger gelöst wird. Alkalireiche Gläser werden an der Luft feucht, verlieren allmählich ihren Glanz und werden mit der Zeit blind; zuweilen zeigen sie dabei ein Irisiren der Oberfläche. Dieselben Erscheinungen treten auf, wenn Glas längere Zeit im Wasser oder feuchten Boden gelegen hat; das Wasser entzieht dem Glase namentlich die Alkalien, die Oberfläche verliert ihre Festigkeit und blättert ab. Nach Hausmann hatte ein derartig zersetztes Glas folgende Zusammensetzung:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Na_2O	K_2O	H_2O
Unzersetztes Glas . .	59,2	5,6	7,0	1,0	2,5	21,7	3,0	—
Zersetzte Rinde . . .	48,8	3,4	11,3	6,8	11,3	—	—	19,3

Die Zersetzung des Glases durch Wasser nimmt rasch bei steigender Temperatur zu. Griffith fand, dass Wasser beim langsamen Sieden dem Flintglase 7 Proc. entzog; die Lösung enthielt aber kein Blei. Nach Pelouze verloren von zwei Glasproben folgender Zusammensetzung:

	I	II
SiO_2	72,1	77,3
CaO	15,5	6,4
Na_2O	12,4	16,3

gepulvert beim Kochen mit Wasser I 10 Proc. und II 32 Proc.; die Lösung enthielt basisches Alkalisilicat und stets etwas Sulfat. An der Luft nimmt Glaspulver langsam Kohlensäure auf und mit feuchtem Lackmuspapier zeigt es sofort alkalische Reaction. Benrath digerirte 16 Thle. Glaspulver 3 Tage mit Wasser und erhielt in der Lösung 0,193 Thle. folgender Zusammensetzung:

	SiO_2	CaO	Na_2O	Al_2O_3	SO_3	CO_2 u. Verl.
Verwendetes Glas . . .	76,27	6,09	16,38	0,63	Spur	—
Lösungsrückstand . . .	28,43	—	47,39	—	0,18	24,00

Auch hier war also ein stark alkalisches Natriumsilicat entzogen. Als Daubrée Glas mit überhitztem Wasserdampf unter Druck behandelte, zerfiel dasselbe völlig in Kieselsäure, Wollastonit ($CaSiO_3$) und Alkalisilicat.

Emmerling zeigt, dass der Gewichtsverlust eines Glasgefässes durch Flüssigkeiten abhängig ist von der Zeit des Kochens, von der Grösse der benetzten Fläche, von dem Zustande derselben, von der Zusammensetzung des Glases und von der Natur und der Concentration der Lösung; die Verdampfungsgeschwindigkeit ist dagegen ohne Einfluss. Die Zusammensetzung der untersuchten Gläser war folgende:

	a	*b*	*c*	*d*
SiO_2	73,79	72,69	74,14	79,57
Al_2O_3	0,58	0,63	1,15	0,35
Fe_2O_3	0,68	0,97	0,68	0,24
MnO	0,32	0,54	0,49	—
CaO	8,61	9,20	6,94	7,18
MgO	0,12	0,34	0,24	0,18
Na_2O	13,94	12,83	15,07	3,45
K_2O	0,60	1,77	0,60	8,04
	98,64	98,97	99,31	99,01

Bei Versuchen mit 600 bis 700 Kubikcentim. fassenden Glaskolben der ersten Glassorte und Anwendung von 400 Kubikcentim. der betreffenden Lösung unter Ersetzung des verdampfenden Wassers ergab sich beim Kochen mit reinem Wasser während

der ersten Stunde eine Gewichtsabnahme von 3,9 Milligrm., während der zweiten von 2,7 Milligrm. und während der folgenden 28 Stunden Verluste von 2,5 bis 1,5 Milligrm. 11procentige Salzsäure löste in der ersten Stunde 4,2 und 5,3 Milligrm., in den folgenden Stunden nur 0,9 Milligrm. Salzsäure von 0,2 bis 3 Proc. löst fast gar nichts, die Einwirkung wächst aber sowohl bei grösserer Verdünnung als bei grösserer Concentration. 0,008 Proc. Salpetersäure hebt die lösende Wirkung des Wassers auf, 1 Proc. löste 0,3 Milligrm. Schwefelsäure von 0,25 bis 25 Proc. löste stündlich etwa 3,8 Milligrm., 1proc. Oxalsäure 0,2 und 0,1 Milligrm. Besonders stark greifen alkalische Flüssigkeiten das Glas an. Wasser mit 1 Proc. Na_2CO_3 löste stündlich 34,8 Milligrm., mit 0,25 Proc. 18 Milligrm. und mit 0,0019 Proc. 3,6 Milligrm. 0,25proc. Kali löste 11,5 Milligrm. und 0,005procentiges noch 2,7 Milligrm., 9proc. Ammoniak 3,3, dann 2,9 Milligrm., Wasser mit einigen Tropfen Ammoniak 3,9 Milligrm. und mit 1 Proc. Ammoniumcarbonat 2 Milligrm. Glas. Von Salzlösungen haben Salmiak, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium und salpetersaures Kalium etwa die gleiche Wirkung auf neue Glasgefässe wie destillirtes Wasser, schwefelsaures Natrium die doppelte, phosphorsaures Natrium die sechsfache; Zusatz weniger Tropfen Salzsäure vermindert dieselbe bedeutend. Die Bestandtheile des Glases werden von den kochenden Flüssigkeiten etwa in demselben Verhältnisse gelöst, wie sie im Glase selbst enthalten sind. Die Einwirkung nimmt mit der Temperatur rasch ab; ebenso wird längere Zeit gebrauchtes Glas viel weniger angegriffen als neues. Bei den Versuchen mit den übrigen Glassorten verloren Kolben von *b* 2,6 Milligrm., solche von *c* 2,4 Milligrm. und von *d* 1,8 Milligrm. beim Kochen mit reinem Wasser. Sodalösung von 0,1 Proc. löste von *a* 15,8 Milligrm., von *b* 13,7 Milligrm., von *c* 17,5 Milligrm. und von *d* 21,5 Milligrm. 0,1 bis 1 Proc. Salzsäure oder Salpetersäure hinderten die Einwirkung des Wassers auf alle vier Glassorten, so dass sich diese trotz der verschiedenen Zusammensetzung fast gleich gegen die Lösungen verhielten. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass man bei genauen Arbeiten keine neuen Glasgefässe verwenden, möglichst geringe Zeit darin kochen, namentlich aber keine noch so verdünnte alkalische Lösungen darin erhitzen soll.

U. Kreusler macht auf die Fehlerquellen bei Analysen aufmerksam, welche durch die alkalische Reaction des Glases veranlasst werden können. Um das Verhalten der verschiedenen Glassorten gegen Wasser festzustellen, wurden Glasröhren im Halse kleiner, mit etwa 50 Kubikcentim. Wasser beschickter Kochflaschen so befestigt, dass sie beim Kochen des Wassers als Rückflusskühler wirkten. Der Kölbcheninhalt wurde dann titrirt und das Resultat auf Stickstoff (bei Ammoniakbestimmungen) und Aetzkali berechnet. Auf 1000 Quadratcentim. Angriffsfläche ergaben sich stündlich für:

	Nach Maassgabe der ersten 2 bis 3 Stunden	Nach Maassgabe der gesammten Versuchsdauer
Thüringer Glas 1	24,0 Milligr. Stickstoff	9,5 Milligr. Stickstoff
Desgleichen 2	3,2	2,4
Böhmische Verbrennungsröhre . .	0,3	0,3
Leicht schmelzbares Kaliglas . .	0,5	0,5

Werden, wie dies sehr häufig geschieht, mit Wasser gespülte Gefässe in der Wärme getrocknet, so vermögen sie nachher selbst kalten Flüssigkeiten, welche man (in nicht übergrosser Menge) hineinbringt, eine sehr entschieden alkalische Reaction zu ertheilen. Bei gewissen Glassorten verräth sich übrigens die lösende Wirkung des Wassers schon durch die trübenden Flecken und Streifen, welche beim Eintrocknen der letzten Flüssigkeitsreste verbleiben. Die Analyse ergab:

	Thüringer Glas 2	Böhmische Verbrennungsröhre	Leicht schmelzb. Kaliglas
SiO_2	69,56	74,19	73,73
Al_2O_3 u. Fe_2O_3	2,44	0,49	0,68
MnO	0,56	Spur	Spur
CaO	7,36	9,39	7,32
MgO	0,40	0,36	0,31
As_2O_5	0,15	0,12	0,10
K_2O	3,65	13,13	10,27
Na_2O	15,95	1,87	7,50
	100,07	99,55	99,91

Von der Analyse des Thüringer Glases (Nr. 1) wurde abgesehen, da dasselbe augenscheinlich so schlecht zusammengesetzt ist, dass von einer Verwendung zu chemischen Zwecken nicht die Rede sein kann. Es hatte stündlich 31,9 Milligrm. verloren. (Vgl. J. 1884. 627.)

Nach den Versuchen von Stass halten sich im Allgemeinen die kieselsäurereichen und thonerdefreien Gläser am besten; vollständig widerstand ein Glas den Angriffen von Säuren und verdünnten Alkalien von folgender Zusammensetzung:

SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO
77,0	7,7	5,0	10,3

Um die Widerstandsfähigkeit eines Glases zu bestimmen, behandelt es Vogel mit einer Lösung von salpetersaurem Zink; Splittgerber beobachtet das Verhalten desselben beim Erhitzen. Besser ist der Vorschlag von Weber, das zu prüfende Glas Salzsäuredämpfen auszusetzen; gute Gläser dürfen dann nach dem Trocknen keinen Beschlag zeigen. Benrath erhitzt die Glasprobe mit Eisenvitriol auf schwache Rothglut und bestimmt den Gewichtsverlust.

Entglasen. Schon im Jahre 1727 machte Reaumur die Beobachtung, dass Glas, längere Zeit auf eine Temperatur erhitzt bei der es erweicht, aber nicht schmilzt matt, trüb, ja gänzlich undurchsichtig und milchweiss wird. Ueber die Ursachen dieser sogenannten Entglasung sind die Ansichten noch getrennt. Berzelius, Pelouze u. A. sehen die Entglasung als physikalische Umlagerung an, die Ursache des Trübwerdens mit Schubarth in der Discontinuität der Materie. Diese Ansicht wurde scheinbar durch die Beobachtung von Leydolt unterstützt, dass gewöhnliches Glas beim Anätzen mit Fluorwasserstoff farblose Krystallflächen zeigt, die der Säure einen grösseren Widerstand entgegensetzt als der völlig amorphe Theil. Dagegen meinen Dumas und Peligot, dass aus dem Glase bestimmte Silicate auskrystallisiren, der Rest gleichsam als Mutterlauge zurückbleibe. Peligot fand z. B. folgende Zusammensetzung der in einem Glase (Mutterlauge) ausgeschiedenen Krystalle:

	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O
Krystalle	62,3	22,7	8,4	3,2	2,5	0,9
Glas	61,8	21,5	5,4	3,0	2,1	6,2

Splittgerber unterscheidet zwischen krystallinischen und amorphen Ausscheidungen, hält aber beide für neu entstandene Verbindungen, ohne jedoch einen wesentlichen Unterschied in der Zusammensetzung auffinden zu können; nach seinen Versuchen entglasen namentlich die Gläser mit hohem Kalk- und Thonerdegehalt. Pelouze meint dagegen, dass die Neigung zum Entglasen nicht mit dem Gehalte an Thonerde, sondern an Kieselsäure wächst; so hielten sich von den folgenden Gläsern I und II gut, während III bis V entglasten:

	I	II	III	IV	V
SiO_2	73,05	77,04	77,80	80,27	82,24
Na_2O	11,79	15,51	9,70	8,73	12,01
CaO	15,16	7,41	12,50	11,00	5,75

Auch nach Stein entglasen namentlich kieselsäurereiche Gläser. Diese Ansicht wird scheinbar unterstützt durch die von Peligot ausgeführte Analyse eines böhmischen Achatglases und eines Alabasterglases von Stolba:

	SiO_2	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	CaO
Achatglas . . .	80,9	—	17,6	0,8	0,7
Alabasterglas . .	82,3	5,6	5,6	3,2	3,3

Benrath findet, dass das entglaste Glas durchweg eine Steigerung des Kieselsäuregehaltes zeigt, dass aber die Entglasung grösstentheils durch Ausscheidung von krystallisirter SiO_2 und feldspathartiger Krystalle geschehe. Ein entglastes Glas, welches aus

SiO_2	CaO	Al_2O_3	N_2O	SO_3
70,2	11,5	4,6	13,4	0,3

bestand, soll z. B. ein Gemenge sein von

Glas (Na_2O . CaO . $4SiO_2$)	66,6
Oligoklas ($2Na_2O$. $2Al_2O_3$. $9SiO_2$) . .	19,9
SiO_2, krystallisirt	12,9
Natriumsulfat	0,6

Die Meinung Benrath's, dass im gewöhnlichen Glase die Thonerde als Thon: $Al_2O_3 . 2SiO_2$ gelöst sei und beim Erstarren des Glases auch als solcher gelöst bleibe, ist nicht wahrscheinlich. Nach Bontemps ist die leichte Entglasbarkeit nicht durch den Gehalt an Kieselsäure, sondern an Kalk bedingt. Auch Schott findet, dass kieselsäurereiche Gläser schwer entglasen, leicht aber die viel kalk- und thonerdehaltigen; beim Entglasen scheidet sich kieselsaures Calcium und Thonerde aus. Nach Hock entglasen namentlich kalireiche Gläser. Die Entglasung des Kryolithglases wird durch den Fluorgehalt desselben bewirkt. Clemandot meint bereits, dass jeder überschüssig zugesetzte Bestandtheil das Glas zum Entglasen bringe, Kieselsäure sowohl als Kalk, Blei und Alkali. Die Versuche von Ebell schliesslich zeigen, dass die vom Glase ($2RO . 5SiO_2$) im feuerflüssigen Zustande gelösten Metalle, Oxyde und Salze beim langsamen Abkühlen als solche (theilweise auch wohl als Silicate) auskrystallisiren. Die Entglasung kann demnach durch die verschiedensten Körper bewirkt werden.

Farbige Gläser. Bekanntlich werden Verbrennungsröhren bei der organischen Analyse zuweilen schön roth gefärbt. Ueberzieht man in ähnlicher Weise Glas mit einem Gemisch von Kupferoxyd und irgend einem Bindemittel und glüht, so nimmt das Glas Kupfer auf, bleibt aber farblos; wird es nun im Wasserstoff oder einem anderen reducirenden Gase geglüht, so färbt es sich schön roth. Schöner als durch dieses sogenannte Lasurverfahren, ist der durch Schmelzen erhaltene Kupferrubin. Wird Glas z. B. mit 1 Proc. Kupferoxyd geschmolzen, so erhält man nach Zusatz von 1,5 Proc. Hammerschlag oder 2 Proc. Zinn ein nach raschem Erkalten farbloses oder doch nur grünlich gefärbtes Glas, welches dann aber beim Erhitzen auf die Temperatur der Erweichung plötzlich hochroth wird, die bekannte schöne Farbe alter Kirchenfenster. Der so erhaltene Kupferrubin enthält 0,42 bis 0,66 Proc. metallisches Kupfer. Bei steigendem Kupferzusatz nimmt Glas höchstens 6,75 Proc. Kupfer auf, wird dann aber undurchsichtig. Schubarth und Rose meinen, dass das Kupfer als Oxydul, Pettenkofer und Hautefeuille als Silicat, Wöhler, Fremy, Knapp und Ebell, dass es metallisch im Glase enthalten sei und dass Kupfer sich wie Gold nur in hohen Temperaturen im Glase löst. Beim Erwärmen des rasch gekühlten Kupferglases geht das gelöste farblose Kupfer in die färbende Modification über, die geringe Temperatur gestattet aber nicht, dass sich dieselbe krystallinisch ausscheidet. Bei mässiger Erweichung scheidet sich das Kupfer in sehr kleinen zahlreichen krystallinischen

Körnern aus und bildet den meist hochrothen, emailartigen Hämatinon bei hoher Temperatur in millimetergrossen Blättern und gibt den Aventurin.

Die Herstellung des Goldrubinglases kannte schon Neri (1612), aber erst Kunkel scheint dieselbe völlig beherrscht zu haben. Anfangs setzte man dem Glase Goldpurpur zu. Während Bontemps und Knaffl die Goldfärbung durch physikalische Veränderungen zu erklären suchen, nimmt Splittgerber ein rubinfarbiges Goldoxyd, Rose Goldoxydul, Schubarth eine Färbung durch metallisches Gold an. Nach den Versuchen von Müller und Knapp löst Glas nur geringe Mengen metallisches Gold; zur gleichmässig schönen Färbung von 1 Kilogrm. Bleiglas genügen 20 Milligrm. Gold, die übrigen Gläser sind schwieriger zum Anlaufen zu bringen. Das metallische Gold befindet sich entsprechend dem Kupfer im rasch gekühlten Glase im farblosen Zustande, geht dann aber beim Anlaufen in die färbende Modification über.

Glas mit einem Gemisch von feinem Silberoxyd oder Chlorsilber mit Thon und Wasser überzogen und in einer Muffel erhitzt wird durch Aufnahme von Silber schön gelb; nach Bontemps geht dieses zuweilen selbst in der Kälte vor sich. Ebell zeigt, dass auch metallisches Silber vom Glase gelöst wird und die schön gelbe bis orange Färbung gibt; 100 Grm. Glas nehmen je nach der Tiefe der Färbung 8 bis 92 Milligrm. metallisches Silber auf. Auch beim Schmelzen von Chlorsilber in Glasröhren bildet sich gelbes Glas. Weniger schön als die durch dieses Lasiren sind die durch Schmelzen des Glases mit Silber erhaltenen Farben. Auch metallisches Blei wird vom Glase gelöst, gibt aber keine Anlauffarben. Antimonoxyd ertheilt dem Glase nach Benrath keine Farbe.

Pelouze erhielt beim Zusammenschmelzen von 250 Thln. Sand, 100 Thln. Soda, 50 Thln. Marmor und 40 Thln. Kaliumbichromat ein sehr schönes Glas, welches mit glänzenden grünen Krystallflitterchen angefüllt war, das er daher Chromaventurin nannte. Ebell zeigt, dass man beim Zusammenschmelzen von Glas mit wenig Chromoxyd ein schön grünes Glas erhält, mit mehr Chromoxyd geschmolzen ein solches, welches in hellgrüner Grundmasse grasgrüne, hexagonale Krystalltäfelchen von ausgeschiedenem Chromoxyd enthält.

Mangan wurde bereits im Alterthum im Braunstein als Entfärbungsmittel dem Glase zugesetzt; in grösserer Menge färbt es, wie bereits erwähnt, das Glas weinroth bis violett, in grossen Mengen schwarz. Die mit Braunstein entfärbten Gläser haben die unangenehme Eigenschaft, dass sie am Sonnenlicht bisweilen violett bis roth werden. Nach Gaffield zeigen nur die Kaligläser diese Färbung; die manganhaltigen Natrongläser werden nur gelb. Bontemps glaubt am Licht oxydire sich zunächst das Eisen und färbe das Glas gelb, dann werde auch das Mangan oxydirt, so dass nun die violette Färbung überwiegt. Wird dieses Glas auf Rothglut erwärmt, so wird es nach Pelouze wieder farblos.

Durch Kobaltoxydul blau gefärbtes Glas wurde bereits in Aegypten hergestellt. Kaliglas wird durch Kobalt rein und intensiv blau, Natronglas blauviolett (S. 424). Uran färbt das Glas grün oder grünlichgelb. Eisen gibt, wie Bontemps zeigte, die verschiedensten Farben; Méne nimmt für diese Färbungen folgende Oxydationsstufen des Eisens an: Schwarz $6FeO . Fe_2O_3$, Blau $3FeO . 2Fe_2O_3$, Grün $FeO . Fe_2O_3$, Gelb $2FeO . 3Fe_2O_3$, Orangeroth $FeO . 3Fe_2O_3$ und für Purpurroth Fe_2O_3 (vgl. J. 1884. 614).

Nach früheren Angaben sollte Glas durch Kohle gelb bis schwarz gefärbt werden. Pelouze fand, dass beim Zusammenschmelzen von 250 Thln. Sand, 100 Thln. Soda, 50 Thln. Kreide und 2 Thln. Kohle ein gelbes Glas erhalten wurde, wenn gewöhnliche sulfathaltige Soda verwendet wurde; dieselbe Färbung trat auf, wenn statt Kohle Schwefel, Silicium, Phosphorcalcium, Aluminium oder Quecksilber zugesetzt wurde;

bei Verwendung von reinen Stoffen wurde ein farbloses Glas sowohl mit Kohle als mit Bor, Silicium und Wasserstoff erhalten, das Glas wurde aber sofort gelb, sobald auch nur 0,25 Proc. Sulfat zugesetzt wurde. Die Gelbfärbung des Glases ist demnach wie schon Splittgerber vermuthete, durch Reduction der in jedem Glase vorhandenen Sulfate zu Sulfiden bedingt. Nach Ebell werden sowohl saure als basische Gläser (wenn $2RO.5SiO_2$ als neutral bezeichnet) von Schwefelmetallen gelb gefärbt, von freiem Schwefel aber nur die basischen. Alkalipolysulfurete geben schön rothe Gläser. Mit Schwefel gelb gefärbtes Glas, neuerdings Topasglas genannt, eignet sich besonders gut für lichtempfindliche Stoffe. Pelouze führt auch das Gelbwerden vieler Gläser am Lichte auf eine Reduction der Sulfate zu Sulfiden zurück. Selen färbt das Glas nach Pelouze orangeroth (vgl. J. 1882. 589).

Physikalische Eigenschaften des Glases. Das Glas ist so völlig undurchlässig, dass es nach Quinke selbst bei einem Druck von 40 bis 126 Atmosphären innerhalb 17 Jahren keine wägbaren Mengen Kohlensäure oder Wasserstoff hindurchlässt. Das specif. Gewicht der Alkali-Kalkgläser schwankt im Allgemeinen zwischen 2,4 bis 2,6; der Alkali-Bleigläser von 3,0 bis 3,8 und steigt für Thalliumgläser bis 5,625. Durch Kühlen wird das specif. Gewicht vergrössert; so hatte Flintglas nach Riche nach dem Kühlen 3,610 und nach dem Abschrecken 0,598. Die lineare Ausdehnung des Glases beim Erwärmen von 0° bis 100° beträgt 0,0007 bis 0,0009 (vgl. Fehling's Handwörterbuch der Chemie, Artikel: Glas).

Das Lichtbrechungsvermögen der Gläser scheint bei starkem Kieselsäure- und Thonerdegehalt abzunehmen, steigt aber ganz bedeutend bei wachsendem Bleigehalt.

Das Glas ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektricität; alkalireiche und daher hygroskopische Gläser sind weniger gute Isolatoren. Ein Glas aus Glasgow, welches sich durch grosses Isolationsvermögen auszeichnete, hatte folgende Zusammensetzung:

SiO_2	K_2O	Na_2O	PbO	CaO	MgO	Fe_2O_3
58,45	9,24	3,74	28,02	0,06	0,05	0,47

In Folge der schlechten Wärmeleitung zerspringt Glas bekanntlich leicht beim raschen Abkühlen und Erhitzen, besonders wenn es bei der Herstellung schlecht gekühlt war. Wird hierbei zu rasch gekühlt, so erstarren die äusseren Schichten bereits wenn die innere Glasmasse noch glühend und weich ist, so dass beim weiteren Erstarren Spannkräfte auftreten, die das Glas beim geringsten Anlass, oft sogar scheinbar ohne äussere Veranlassung zertrümmern, wie dieses namentlich die sogenannten Glasthränen, durch kaltes Wasser plötzlich abgekühlte Glastropfen zeigen. Aehnlich verhalten sich die Bologneser Flaschen, dickwandige rasch abgekühlte kleine Glaskolben, welche beim Ritzen mit einem Sandkorn leicht zerspringen. Auch das Zerspringen von Glasröhren beim Reiben ist nach Bontemps lediglich Folge einer schlechten Kühlung (vgl. S. 417).

Glas ist nur in feinen Fäden biegsam, so dass es sich selbst verfilzen lässt; in grösseren Stücken ist es sehr spröde. Die Angabe, dass Glas nach längerem Liegen in der Erde biegsam, an der Luft dann aber wieder spröde werde, erscheint zweifelhaft. Gegen ruhigen Druck ist Glas ziemlich widerstandsfähig; Glasröhren halten einen inneren Druck von 120 Kilogrm. auf 1 Quadratcentim. aus. Etwas geringer ist der Widerstand gläserner Kugeln. Nach anderen Versuchen ist die Zerdrückungsfestigkeit des Flintglases etwa 1700 Kilogrm., die Zerreissungsfestigkeit desselben etwa 180 Kilogrm., des Flaschenglases 200 Kilogrm. Ein kleines Glas von 1 Millim. Glasdicke hielt nach Cailletet einen äussern Druck von 460 Atmosphären aus, zersprang dann aber bei 140 Atmosphären innerem Druck.

Rohmaterialien der Glasfabrikation. Die Rohstoffe der Glasfabrikation sind folgende:

1) Die Kieselsäure, welche sich rein als Bergkrystall, Quarz, Infusorienerde (Kieselguhr) und in gewissen Sandsorten und mit Basen verbunden in vielen Silicaten findet, wie z. B. in dem Feldspath, wird in der Glasfabrikation meist als Quarz, Sand oder Feuerstein angewendet. Der Sand muss zu den bessern Glassorten möglichst eisenfrei sein; das Eisen, welches in der Regel nur in Gestalt von Eisenoxyd auf der Oberfläche der reinen Quarzkrystalle, aus denen der Sand besteht, sich befindet, wird entweder durch einfaches Waschen oder besser noch durch Behandlung mit Salzsäure entfernt. Vor der Anwendung pflegt man den Sand auszuglühen, damit er mürbe werde, sich mit weniger Mühe mahlen lasse und leichter schmelze. Zuweilen muss der Sand geschlemmt werden, um ihn von Thon, Humus u. dgl. zu befreien. Zu ordinären Glassorten, wo die Farbe des Glases unwesentlich ist, ist es vortheilhafter, einen unreinen Sand anzuwenden, da mit Thon, Mergel und Lehm verunreinigter Sand weit leichter schmilzt als reiner. Aus diesem Grunde bedient man sich zur Herstellung des Bouteillenglases anstatt der Kieselerde nicht selten des Mergels oder Lehms, welche ausser der Kieselerde auch noch beträchtliche Mengen von Thonerde in die Glasmasse bringen.

2) Die Borsäure setzt man für gewisse Glassorten als theilweises Ersatzmittel für Kieselsäure zu; sie befördert die Schmelzbarkeit der Masse, gibt dem Glase einen hohen Glanz und ist ein vorzügliches Mittel gegen das Entglasen. In der Regel setzt man sie der Glasmasse in Gestalt von Borax (Natriumborat) zu. Neuerdings hat man vorgeschlagen, die Tiza (Boronatrocalcit) in der Glasfabrikation anzuwenden.

3) Die alkalischen Flussmittel (Kali und Natron) wendet man in sehr verschiedener Form in der Glasfabrikation an, Kali jedoch meist in Form von Potasche (Mineralpotasche) oder unvollständig ausgelaugter Holzasche, neuerdings zuweilen auch in Gestalt von Kaliumsulfat, Natron meist in Gestalt von Soda und Glaubersalz, in einzelnen seltenen Fällen zum Theil in Form von Steinsalz, Kryolith und von Natriumaluminat. Calcinirte Soda wird, wenn es die Art des herzustellenden Glases erlaubt, gegenwärtig stets der Potasche vorgezogen, da das Natron, bei billigerem Preise, eine grössere Sättigungscapacität besitzt, 10 Th. Natriumcarbonat entsprechen 13 Th. Kaliumcarbonat. Seit länger als 40 Jahren wird indessen zu weissem Glase das Natron in Gestalt von Sulfat gesetzt; in diesem Falle setzt man zu dem Gemenge der Kieselsäure mit dem Sulfat so viel Kohle, dass die Schwefelsäure des Sulfates zu Schwefligsäure und die Kohle zu Kohlensäure reducirt wird. Das entstandene Natriumsulfit wird dann leicht von der Kieselsäure unter Freiwerden von Schwefligsäure zersetzt. Auf 100 Th. Sulfat (wasserfrei) wendet man 8 bis 9 Th. Kohle an. Ein Ueberschuss von Kohle ist nachtheilig, weil sich dadurch eine grosse Menge Schwefelnatrium bilden würde, welches das Glas braun färbt. — Die Darstellung des Sulfatglases ist übrigens, so wie sie gegenwärtig geschieht, keineswegs eine rationelle, da der in dem Sulfat enthaltene Schwefel (22,5 Proc.) völlig verloren geht. Wie gross die Menge des auf diese Weise der chemischen Industrie entzogenen Schwefels ist, ergibt sich aus folgender Berechnung. England producirt jährlich 500 000 Tonnen Sulfat, davon dienen 60 Proc. der Sodafabrikation. Von den bleibenden 40 Proc. gehen reichlich $^2/_3$ in die Glasfabrikation, mithin 26 Proc., entsprechend 130 000 Tonnen Sulfat. Darin sind enthalten fast 30 000 Tonnen Schwefel, einem Werth von 5 000 000 Mark entsprechend. Die Gewinnung des Schwefels aus dem Sulfat ist auf der Glashütte nicht ausführbar, auf dem Alkaliwerk dagegen um so leichter, wenn dem Glasfabrikanten statt des Sulfates ein daraus erschmolzenes Natronsilicat geliefert wird. Die dabei sich entwickelnde Schwefligsäure wird ohne erhebliche Schwierigkeiten absorbirt und vielleicht sofort zur Herstellung von Sulfat nach dem bewährten Verfahren von Hargreaves (vergl. S. 214) verwerthet werden können. Der Anwendung des Steinsalzes (und entsprechend der des Chlorkaliums) steht der Mangel an Feuerbeständigkeit entgegen, doch ist die Verwendung dieses wohlfeilsten Natronsalzes auf geeignete Weise immerhin eine sehr wichtige und ohne Zweifel mit der Zeit zu lösenden Aufgabe.

4) Der in der Glasfabrikation angewendete Kalk muss möglichst eisenfrei sein. Man verwendet ihn als Marmor oder Kreide entweder im rohen Zustande, d. h. ohne ihn vorher zu brennen oder zu pulvern, oder gebrannt und gelöscht. In der Regel kommt er im natürlichen Zustande entweder als gepochter Kalkstein oder geschlemmte Kreide zur Verwendung. Auf 100 Th. Sand rechnet man in der Regel 20 Th. Kalk. In einigen böhmischen Fabriken wendet man den Kalk in der zweckmässigsten Form, nämlich als Calciumsilicat, als Wollastonit an, welcher die Formel $CaSiO_3$ hat. Anstatt des Kalkes kann man auch Strontian und Baryt anwenden, ersteren in Gestalt von Strontianit, $SrCO_3$, letzteren in Form von Witherit, $BaCO_3$, und von Schwerspath, $BaSO_4$. Der Flussspath, CaF_2, und das bei der Verarbeitung des Kryoliths auf Soda und Alaun fallende Fluorcalcium werden seit einiger Zeit zur Herstellung von Milchglas angewendet, eben so das Natriumaluminat. Der Kryolith selbst dient zur Darstellung eines undurchsichtigen porzellanähnlichen Glases.

5) Das Bleioxyd wird in den meisten Fällen in Gestalt von Mennige angewendet, welche, indem sie einen Theil des Sauerstoffs abgibt und dadurch zu Bleioxyd reducirt wird, reinigend auf die Glasmasse einwirkt. Das Blei gibt dem Glase ein hohes specifisches Gewicht, hohes Lichtbrechungsvermögen, Weichheit und Schleifbarkeit. Es ertheilt dem Glase einen schwachgelblichen Ton und hat den Uebelstand, die Masse der Glashäfen stark anzugreifen. Die Mennige muss vollkommen frei sein von Kupfer und Zinnoxyd, weil ersteres das Glas grün färben, letzteres das Glas milchig und undurchsichtig machen würde. Das Bleiweiss würde eben so gut wie die Mennige in der Glasfabrikation Anwendung finden können, wenn es nicht meist mit Schwerspath versetzt wäre, wenn nicht ferner die geringen Mengen darin enthaltenen Bleiacetates zur Reduction von metallischem Blei Veranlassung gäben.

6) Das Zinkoxyd wird der Glasmasse stets in Gestalt von Zinkweiss zugesetzt. Wenn die Farbe des herzustellenden Zinkglases nicht in Betracht zu ziehen ist, so wird man mit Sand, Glaubersalz und Zinkblende Zinkglas herstellen können.

7) Das Wismuthoxyd, das nur in kleiner Menge zur Herstellung gewisser optischer Gläser Anwendung findet, wird zu der Glasmasse entweder als Wismuthoxyd oder als salpetersaures Wismuthoxyd gesetzt. Dasselbe gilt von dem Thalliumoxyd.

Die Formeln gewisser in der Natur vorkommender Silicate nähern sich in ihrer Zusammensetzung dergestalt der des Flaschenglases, dass dieselben, mit den erforderlichen Zusätzen versehen, in der Glasfabrikation Anwendung finden können. Hierher gehören der Feldspath, der Pechstein, der Bimsstein, der Klingstein, der Amphibol, der Basalt und manche Laven. Auch manche Hohofen- und Eisenfrischschlacken finden in der Glasfabrikation Anwendung. So wird der sogenannte schwarze Hyalith in Böhmen durch Zusatz von Eisenfrischschlacken, dann auf dem Fichtelgebirge ein ähnliches schwarzes Glas, das Knopfglas, durch Zusatz von eisenhaltigem Amphibolgesteinen dargestellt. Der Feldspath würde ein gutes Rohmaterial der Glasfabrikation abgeben, wenn er wohlfeil genug zu erlangen wäre; durch Zusatz von Borax und Bleioxyd kann man mit ihm ein allen Anforderungen entsprechendes Glas darstellen. Gewisse Laven kann man, ebenso wie den Basalt, ohne weiteren Zusatz durch Schmelzen in Glas überführen. Leichtschmelzende Thone, eisen- und kalkhaltiger Lehm oder Mergel lassen sich auch zu Bouteillenglas anwenden, eben so auch Granit (besonders der finnländische, Rapakiwi genannt), der nach den Mittheilungen von Benrath unter Zuschlag von Schwerspath auf mehreren Bouteillenhütten verschmolzen wird.

Entfärbungsmittel. Zu farblosen Gläsern bedient man sich ausser den genannten Materialien noch gewisser Entfärbungsmittel, welche theils chemisch durch Sauerstoffabgabe, theils physikalisch durch Ergänzung verschieden gefärbter Töne zu Weiss wirken. Solche Entfärbungsmittel sind der Braunstein, die Arsenigsäure, der Salpeter und die schon erwähnte Mennige, zu denen sich in neuerer Zeit das Antimon gesellt.

1) Der Braunstein, MnO_2, wird schon seit den ältesten Zeiten (unter dem Namen Glasmacherseife) zum Farblosmachen der Glasmasse angewendet. Bei der Anwendung des Braunsteins ist zu berücksichtigen, dass er nur in geringer Menge der Glasmasse zugesetzt, dieselbe entfärbt, in grosser Menge dagegen derselben eine violette oder vielmehr amethystrothe Färbung ertheilt, die so intensiv sein kann, dass das Glas schwarz und undurchsichtig erscheint. Die violette Färbung des Glases wird in der Regel wohl durch Mangansilicat (kieselsaures Manganoxyd) herbeigeführt, während, wenn der Braunstein entfärbend wirken soll, Manganosilicat (kieselsaures Manganoxydul) in der Masse sich befinden muss. Ueber die Art und Weise, wie Braunstein entfärbend auf die Glasmasse wirke, sind verschiedene Erklärungen gegeben worden. Am richtigsten wohl ist es die Färbung der Glasmasse einem Ergänzen complementärer Farben zu Weiss, nämlich dem Grün von Ferrosilicat, und dem Violet vom Manganosilicat, zuzuschreiben; zu dieser Annahme ist man um so mehr berechtigt, als Körner in Jena bereits i. J. 1836 den Beweis geliefert hat, dass man durch Zusammenschmelzen von Gläsern, welche durch Eisen grün und durch Mangan röthlich gefärbt waren, ein farbloses Glas erhalte, Suckow ferner farbloses Glas durch Zusammenschmelzen von durch Manganoxydul schwach roth gefärbtem Glas mit Kupferoxyd erhielt. Auf den Glashütten des bayerischen Waldes gibt man einem rosenrothen Quarz von Rabenstein bei Zwiesel den Vorzug, indem die Fabrikanten behaupten, dass sie mit keiner andern Quarzart, selbst nicht mit dem reinsten Bergkrystall, eine so reine Glasmasse darzustellen vermöchten. Fuchs fand in diesem Quarz 1 bis 1,5 Proc. Titanoxyd, welches in ähnlicher Weise chromatisch neutralisirend zu wirken scheint, wie der Braunstein. Kohn empfiehlt als Entfärbungsmittel ein Gemisch von Nickeloxydul oder Antimonoxyd, durch welches man im Stande sei, dem Glase eine durch die ganze Masse hindurch gleichmässige, ins Röthliche ziehende Färbung zu ertheilen. Ein neuerdings in Vorschlag gekommenes Entfärbungsmittel ist das Zinkoxyd, welches die grüne Färbung des Glaubersalzglases entfernen und ausserdem dem Glase einen höhern Glanz ertheilen soll. 2) Die Arsenigsäure gilt als Reinigungsmittel den meisten Glasfabrikanten als unersetzlich. Als Entfärbungsmittel wirkt sie

nur chemisch, sei die Färbung des Glases durch Kohle und Rauch oder durch Ferrosilicat oder endlich durch überschüssigen Braunsteinzusatz hervorgebracht. Ist ein kohlehaltiges Glas durch Arsenigsäure zu entfärben, so geben:

$$As_2O_3 + 3C = As_2 = 3CO$$

hat man ein eisenoxydulhaltiges Glas durch Arsenigsäure zu entfärben, so geben:

$$6FeO + As_2O_3 = 3Fe_2O_3 + As_2.$$

Die Arsenigsäure wird durch Kohle und Eisenoxydul schon in schwacher Rothglut reducirt und das Arsen verflüchtigt. Man bringt die Arsenigsäure in die Glasmasse erst, nachdem dieselbe vollkommen geschmolzen ist und drückt ein Stück davon mit Hülfe einer Eisenstange bis auf den Boden des Glashafens hinab. Durch die sich sofort entwickelnden Dämpfe von Arsenigsäure findet eine Verbrennung des Kohlenstoffs und eine Oxydation des Eisenoxyduls zu dem minder färbenden Eisenoxyd statt und das reducirte Arsen entweicht. Die durch die Verflüchtigung der Arsenigsäure im Schmelzhafen hervorgerufene starke Bewegung der schmelzenden Glasmasse ist für die gleichförmige Beschaffenheit der Masse von Vortheil. Es ist nicht zu übersehen, dass bei der Anwendung der Arsenigsäure zum Glasreinigen ein kleiner Theil derselben in Form von Calciumarsenit oder -arseniat in dem fertigen Glase zurückbleibt. Man nimmt an, dass die Arsenigsäure dem Glase ein glänzenderes Ansehen verleihe. 3) Der Salpeter wird meist als Perusalpeter (Natriumnitrat) zu der Glasmasse gesetzt. Bei der Fabrikation von Bleiglas möchte auch die Anwendung von Bleinitrat am Platze sein. Baryumsalpeter ist in neuerer Zeit ebenfalls als Entfärbungsmittel der Glasmasse vorgeschlagen worden. Seine Wirkung ist der der Arsenigsäure ähnlich. 4) Dass die Mennige auch als Entfärbungsmittel dient, wurde bereits angeführt. Nach Chambland sollen die chemisch wirkenden Entfärbungsmittel dadurch ersetzt werden können, dass man einen Strom atmosphärischer Luft in das schmelzende Glas leitet. Dadurch wird ferner die Glasmasse in Bewegung gesetzt, die Theile gehörig gemischt und die Masse gleichförmig. 5) Das Antimon ist weniger Entfärbungsmittel, als vielmehr ein Mittel, dem Glase lebhaften Glanz zu verleihen. Man setzt es dem Glase zu in Form von grauem Schwefelantimon oder von Antimonzinnober oder ähnlichen Antimonoxysulfureten, besser jedoch wohl in Gestalt von Antimonoxyd zu.

Glasbrocken. Die bisher betrachteten Materialien der Glasfabrikation werden niemals für sich allein verschmolzen, sondern immer mit ungefähr dem dritten Theile schon fertigen Glases. Dazu dienen die Glasscherben oder Brocken (das Bruchglas), deren sorgfältiges Einsammeln eben so gut zum Betrieb einer Glasfabrik gehört, wie das Lumpensammeln zum Betrieb einer Papiermühle. Durch umsichtiges Sammeln gehen in der That nur geringe Mengen von Glas verloren, so dass der Glasfabrikant thatsächlich nur die Umgestaltung der Glasbrocken zu übernehmen hat. Da bei wiederholtem Umschmelzen der Glasscherben immer ein Theil der Alkalien durch Verflüchtigung verloren geht, so muss bei jedesmaligem Schmelzen Alkali zugegeben werden. Auch das sogenannte Herd- und Pfeifenglas, welches sich bildet, wenn die Glasmasse während der Schmelzung zu stark schäumt und übersteigt, oder ein Glashafen reisst oder durchlöchert wird und die Masse sich mit der Asche mischt, oder endlich an der Bläserpfeife hängen bleibt, dient als Zusatz zur Glasmasse.

Die Glashäfen. Die Glashäfen oder die Schmelzgefässe, in welchen der Glassatz durch Schmelzen in eine glühendflüssige Masse verwandelt wird, werden auf der Hütte selbst aus feuerfestem Thon (vgl. J. 1878. 566) und gepulverten Chamottesteinen, mithin aus einem Gemisch von frischem (und noch nicht geschwundenem) Thon und einem Thon, der seine Schwindung bereits durch das Brennen zurückgelegt hat, hergestellt. Das Gemenge schwindet ungleich weniger und trocknet schneller und gleichförmiger als die Masse des frischen Thones (vgl. S. 444).

Bei den auf den deutschen Glashütten geltenden Verhältnissen sind die Häfen ungefähr 0,6 Meter hoch und in den Wänden 9 bis 12 Centimeter stark. Die Häfen werden im Schatten und vor Luftzug geschützt, in einer Temperatur von 12 bis 15° sehr langsam getrocknet. Während des Trocknens wird der Boden des Hafens, als der dickste Theil, öfters gestampft, bis das Stampfen keinen Eindruck mehr auf die Masse macht. Nachdem dieses erreicht ist, bringt man die Glashäfen in einen Raum, dessen Temperatur allmählich bis auf 30 bis 40° gesteigert wird. Nachdem sie etwa einen Monat daselbst verweilt, können sie in die Aufwärmeöfen (Temperöfen) gebracht werden, die aber auch bis etwa auf 50° abgekühlt sein müssen. Das Brennen oder Aufwärmen geschieht durch stufenweise Verstärkung des Feuers, bis endlich die Häfen bis zum Glühen erhitzt sind. In diesem Zustande bringt man sie aus dem Anwärmeofen in den Schmelzofen, welchen man auch vorher ungefähr bis zur Temperatur der erstern hat abfallen lassen. Das Feuer wird nach und nach in dem Ofen bis zur Schmelzhitze verstärkt, was nach 3 bis 4 Stunden der Fall ist. In der Regel lässt man einen neuen Hafen während einer ganzen Arbeit, d. h.

während 25 bis 40 Stunden, leer stehen, ehe man den Glassatz einträgt. Aber auch dann würden die alkalischen Bestandtheile des Glassatzes (Potasche, Kalkstein, Sulfat, Soda u. dgl.) die Masse der Glashäfen, welche die höchste Dichte noch nicht erreicht haben, stark angreifen, und eine ziemliche Menge thonreiches Glas bilden, welches sich der Glasmasse beimischt und dieselbe fehlerhaft macht. Es ist deshalb zweckmässig, das erste Mal nur einen stark mit Glasbrocken versetzten Glassatz oder auch nur Glasabfälle in einen neuen Glashafen einzutragen. Es bildet sich dadurch auf den innern Hafenwänden ein sehr strengflüssiges Glas, welches gleich einer Glasur, die Hafenmasse vor weiterer Zerstörung schützt. Man nennt diese Arbeit das Aussäumen oder Einglasen der Glashäfen.

Die Form der Glashäfen ist verschieden. Bei Holz- und bei Gasfeuerung ist sie die eines nach unten conischen Cylinders (Fig. 176). Bei Steinkohlenfeuerung wendet man die Haubenhäfen oder bedeckten Häfen (Fig. 177) an, welche oben mit einer gewölbten Haube endigen, deren hinterwärts stehende Oeffnung sich von innen an das Arbeitsloch anschliesst. Eine eigenthümliche Art von Haubenhafen zeigt Fig. 178; hier befindet sich in der Mitte eine Scheidewand. Der Glassatz wird durch die Oeffnung A eingetragen, schmilzt in dieser, dem Feuer besonders ausgesetzten Abtheilung und dringt unter der Scheidewand in die andere Abtheilung B, in welcher die Masse geläutert aufsteigt, da die Unreinigkeiten (Glasgalle u. dgl.) in A zurück-

Fig. 176.



Fig. 177.

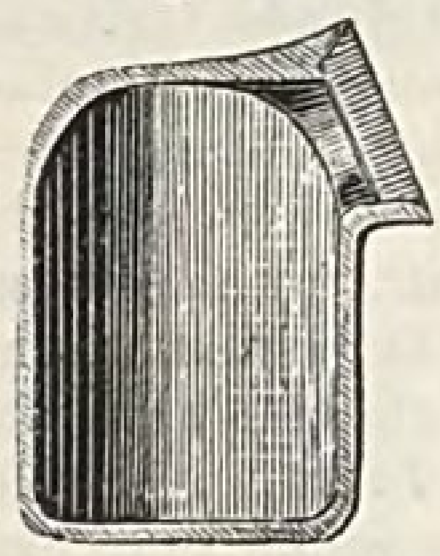


Fig. 178.

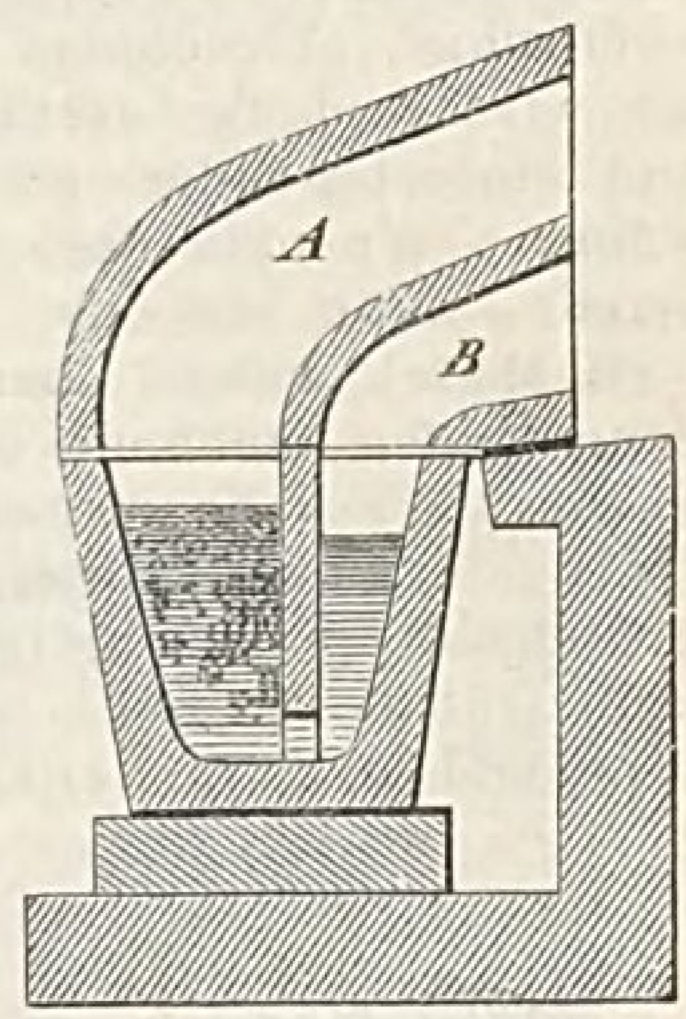
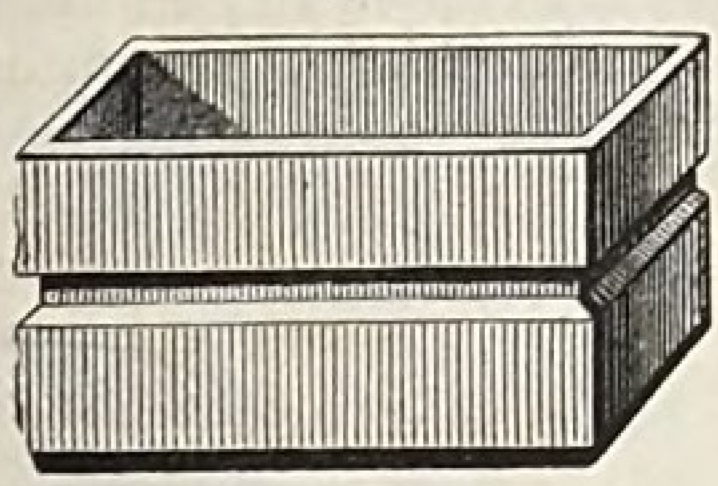


Fig. 179.



bleiben, und dann ausgearbeitet wird. In der Fabrikation von gegossenen Spiegeln wendet man zum Läutern länglich viereckige Glashäfen (Glaswannen) (Fig. 179) an, welche in der Mitte mit einem Falze zum Eingriffe der Wangen der Zangen versehen sind, mit welchem sie gefasst und gehoben werden.

Die Glasöfen.

Die Glasöfen werden eingetheilt 1) in Schmelz- oder Werköfen, in welchen der Glassatz geschmolzen und die daraus entstandene Glasmasse in einen solchen Zustand versetzt wird, dass sie zu Glasgeräthschaften verarbeitet werden kann; 2) in Nebenöfen, welche häufig mit dem Schmelzofen in Verbindung stehen, deren Construktion je nach dem Zweck, zu welchem sie bestimmt sind, verschieden ist.

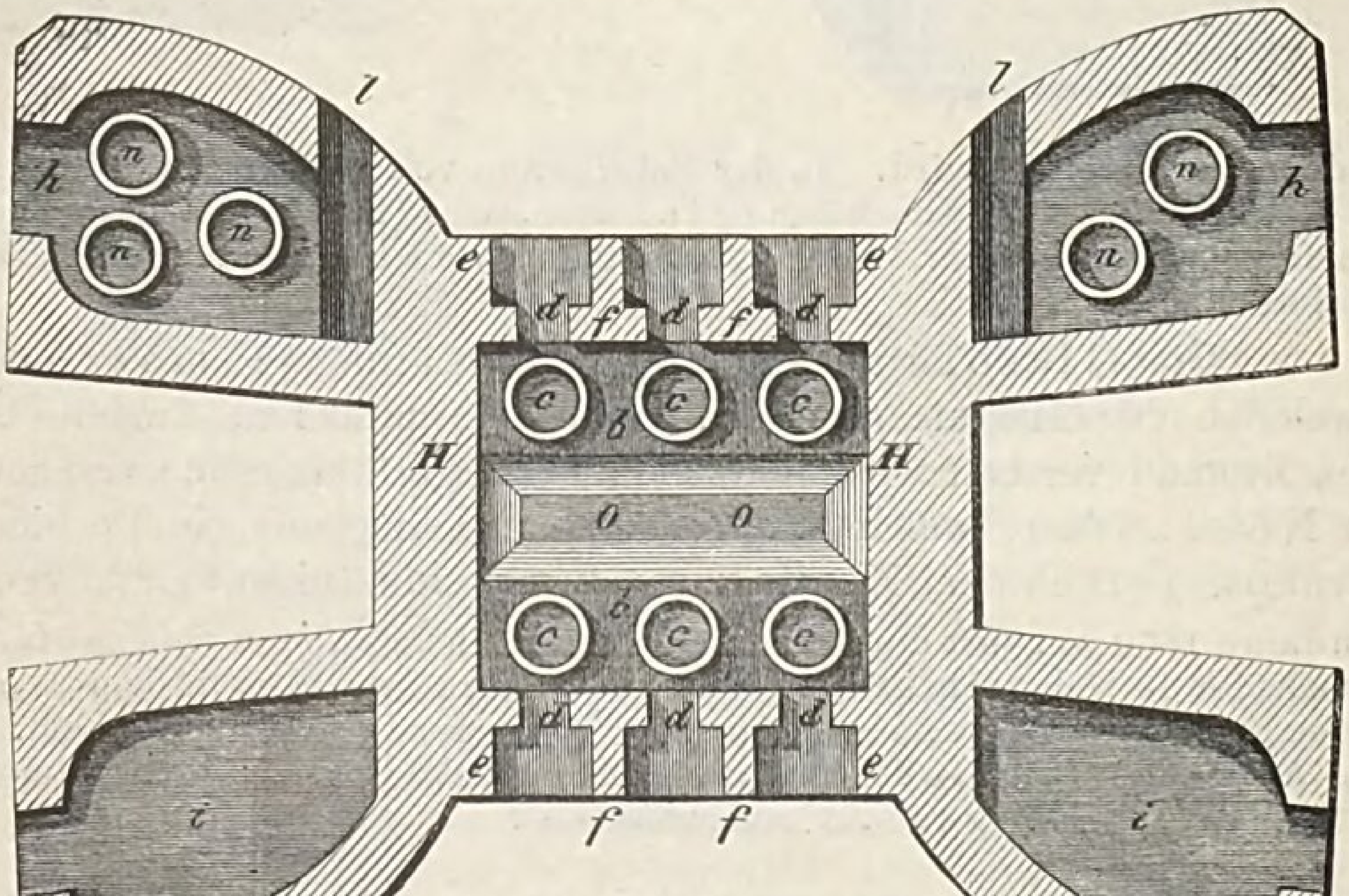
Bis zum Jahre 1860 war fast durchweg der im Nachstehenden beschriebene 6 bis 10 Glashäfen haltende Schmelzofen in Gebrauch. Hin und wieder wurden Versuche mit dem Siemens'schen Regenerativofen gemacht, bis derselbe seit etwa 1868 häufiger in Anwendung kam. In diese Zeit fällt auch die Anwendung des Boëtius'schen Ofens, welchem sich die Oefen von Schinz, Nehse, Pütsch, W. Dillinger u. A. anschlossen[1]).

1) Von den 600 Glasöfen, die 1877 im deutschen Reiche in Betrieb waren, hatten

direkte Feuerung	264
Siemens' Regenerativsystem	208
System Boëtius	67
„ Nehse	22
„ Pütsch	21
„ Schinz	7
u. s. w.	

Die Schmelz- oder Werköfen können nur mit dem feuerfestesten Thone hergestellt werden. Als Baumaterial wendet man ein Gemenge von weissem Thon mit einer gleichen Menge gebrannten und gesiebten Thones derselben Gattung an. Eine solche Mischung hat nicht die nachtheilige Eigenschaft, die der gewöhnliche getrocknete Thon besitzt, bei der Temperatur der Schmelzhitze zu schwinden; er ist ferner in Folge seiner lockern Beschaffenheit ein schlechter Wärmeleiter und bleibt von dem Fallen und Steigen der Temperatur ziemlich unberührt. Als Mörtel kann Kalkmörtel begreiflicherweise nicht dienen, da er den Thon der Ofenmasse auflösen und damit zu einem Glase zusammenschmelzen würde; man wendet deshalb zum Verbinden der Steine Thonbrei aus demselben Thone, aus dem das Baumaterial besteht, an. Man wendet die Ofensteine entweder weich, oder blos an der Luft getrocknet, oder in einem Ziegelofen gebrannt, an. Es wird zum Grunde ein starkes oder doppeltes Steinpflaster und darüber ein Ziegelpflaster gegeben. Nachdem die Gewölbe geschlossen und die Flächen beschnitten und geebnet worden sind, besteht die ganze Masse des Ofens aus einem einzigen Stücke feuerfesten Thons. Der Ofen wird bei einer Temperatur von 12 bis 15^0 getrocknet und das Austrocknen durch häufige Wiederholung des Schlagens der inneren und äusseren Fläche des Ofens befördert. Nach 4 bis 5 Monaten ist der Ofen lufttrocken. Nun gibt man schwaches Feuer, das man während eines Monats verstärkt, um den Ofen zu brennen (Aufwärmen des Ofens); man gibt ferner dem Gewölbe eine massive Decke von Backsteinen (das Hemd) und überkleidet diese wieder 15 bis 18 Centim. dick mit einem Gemenge von Lehm und Häcksel. Die Temperatur wird endlich gesteigert. Darauf ist der Ofen zur Aufnahme der Glashäfen geschickt. Weit häufiger werden besonders geformte, getrocknete oder gebrannte Ofensteine zum Ofenbau verwendet. In dem Schmelzofen wird so lange geschmolzen, als er aushält. Doch, wo man strengflüssiges Glas fabricirt und nicht besonders guten Thon zur Verfügung hat, ist die Dauer der Betriebszeit $^1/_2$ bis $1^3/_4$ Jahr. Wo man dagegen im Besitz von feuerfestem Thone ist und leichtflüssige Bleigläser darstellt, kann ein Ofen 4 bis 5 Jahre aushalten. — In dem Glasofen befinden sich 6, 8 bis 10 Glashäfen welche sämmtlich auf gleiche Temperatur gebracht werden müssen: daher sind die Schmelzöfen stehende Flammenöfen, in welchen der Schmelzraum oberhalb des Feuerraums liegt. Der Schmelzraum ist entweder viereckig oder länglich rund und überwölbt. Durch die Mitte der Sohle geht ein ziemlich breiter Kanal, dessen beide Enden an den schmalen Seiten des Ofens die Feuerung bilden. Es bleiben daher zu beiden Seiten dieser Grube, Pipe genannt, zwei schmale Streifen — die Bank von der Ofensohle übrig, worauf die Häfen mit der Glasmasse stehen. Die Häfen auf der Bank umschliesst der sogenannte Ring, ein Mauerwerk von

Fig. 180.



der Höhe der Häfen, und auf diesem steht die Ofenkappe oder Kuppe, welche den Ofen von oben bedeckt. An dem untern Theile der Kappe, über dem Ringe, vor jedem Glashafen, befindet sich das Arbeitsloch, durch welches der Glasmacher die geläuterte Glasmasse aus

dem Hafen nimmt. Unter dem Formsteine geht durch den Ring zu jedem Hafen ein sogenanntes Glutloch, durch welches der Hafen auf der Bank umgedreht und gesetzt werden kann. Beistehende Zeichnungen geben ein Beispiel eines viereckigen Hohlglasofens und zwar Fig. 180 (S. 394) den Grundriss des Ofens in der Höhe der Arbeitslöcher, Fig. 181 die äussere Ansicht des Ofens von der Seite der Arbeitslöcher, Fig. 182 einen Durchschnitt des Ofens nach der Länge,

Fig. 181.

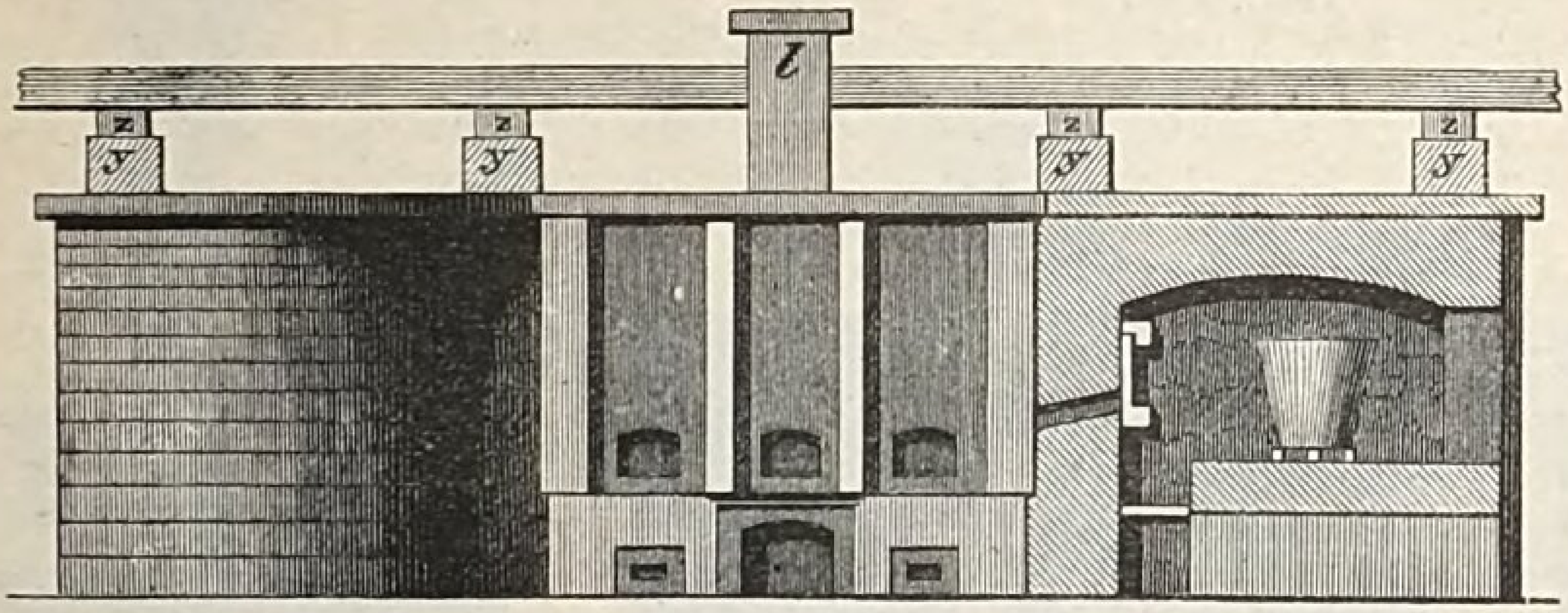


Fig. 182.

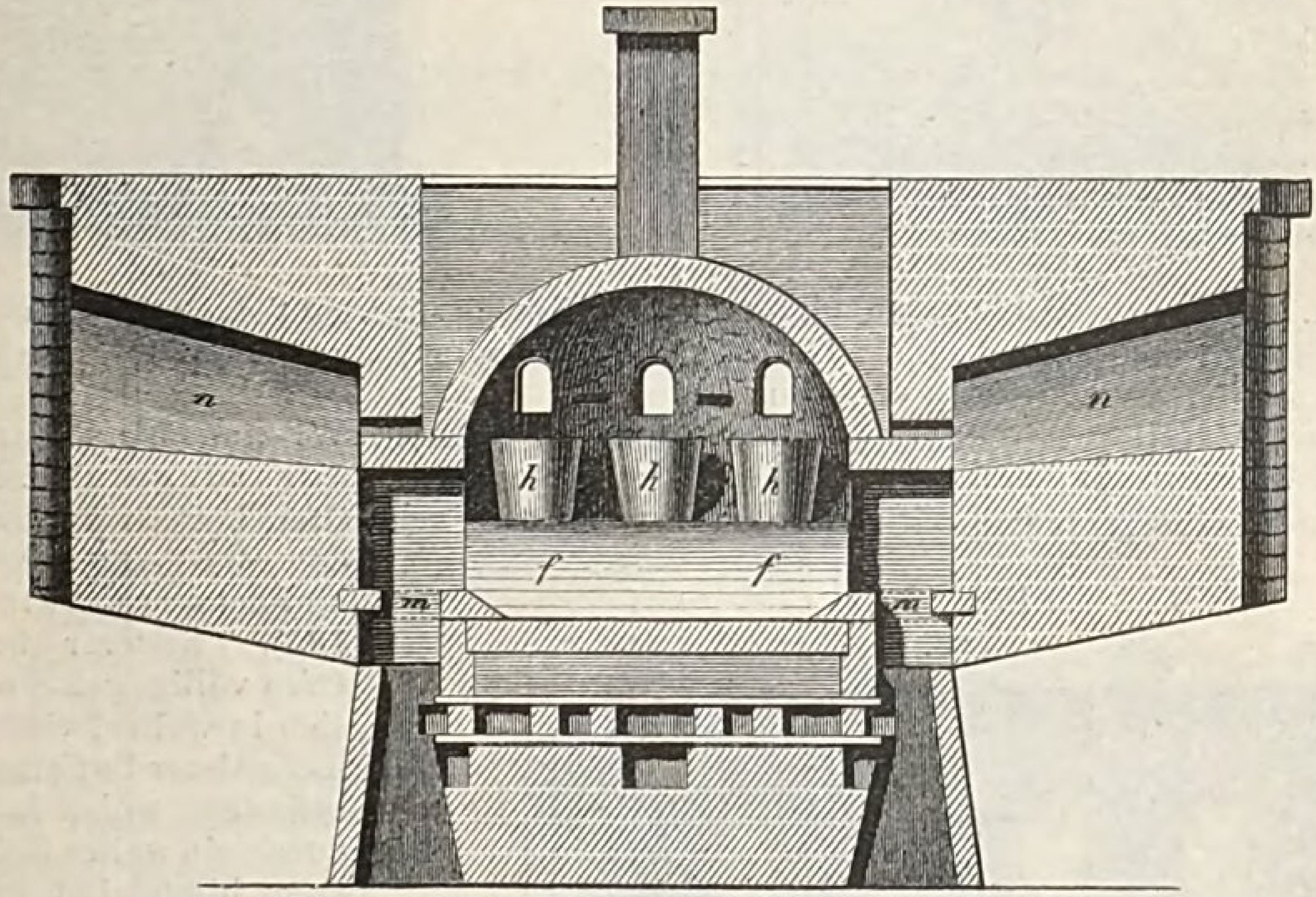


Fig. 183 (S. 396) einen Durchschnitt nach der Breite. In dem Grundrisse bedeuten *o* die Pipe, *c* die Schmelzhäfen, *n* die Glashäfen, welche aufgewärmt werden sollen, *d* die Arbeitslöcher, *b* die Bänke, *i* zwei Vorwärme- und Kühlöfen, *h* zwei Temperöfen, *e* die äussern Brustmauern, auf welchen die Schienenwände *f* ruhen, *l* sind kleine Herde, um die Temperatur in den Temperöfen zu erhöhen, wenn es nöthig werden sollte.

Fig. 181 bedarf keiner weiteren Erklärung; an dem einen Arbeitsloch ist ein Schornstein *l* gezeichnet. Auf Quadersteinen *y* liegen die hölzernen Träger *z* welche einen Holzrost tragen, auf welchem das Scheitholz getrocknet wird. In Fig. 182 bedeuten *f* die Bank, auf welcher die Glashäfen *h* stehen; über den Häfen befinden sich die Arbeitsöffnungen; *n* sind die grossen Schürlochgewölbe. In Fig. 183, welche den Durchschnitt des Ofens nach der Breite zeigt, bedeutet *b* den Fundament- oder Sohlstein, *c*, *d* sind die Bänke, *g* der Schornstein, obgleich die Glasöfen in der Regel keinen Schornstein haben, durch den der Zug hervorgebracht wird; der Schornstein *g* hat nur die Bestimmung, die lästige und überflüssige Hitze nach oben zu führen (Fig. 183). Die Flamme des Brennmaterials, welche von den beiden Rosten *m* (Fig. 182) in die Pipe strömt und von da in dem Schmelzraume sich verbreitet, tritt in die Temper- und Kühlöfen und von dort endlich in einen Schornstein. Die Schornsteine dienen indessen nur aus-

hülfsweise zum Hervorbringen des Zuges. Die erforderliche Zuführung der Luft geschieht durch ein unter dem Roste liegendes kreuzförmiges System von vier Kanälen, welche dort, wo sie ins Freie münden, mit Steinen verschlossen sind; nur derjenige Kanal bleibt offen, auf welchen der

Fig. 183.

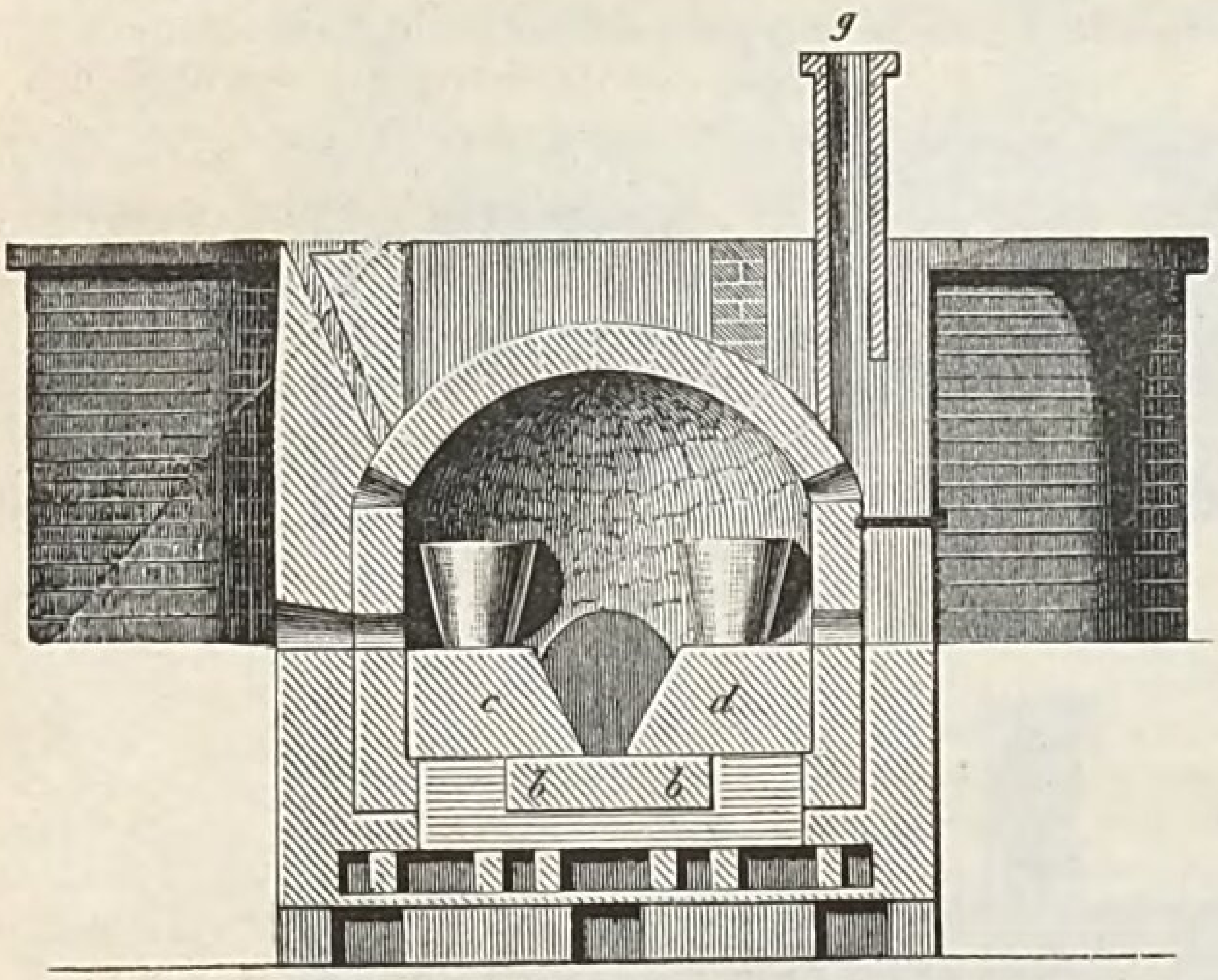
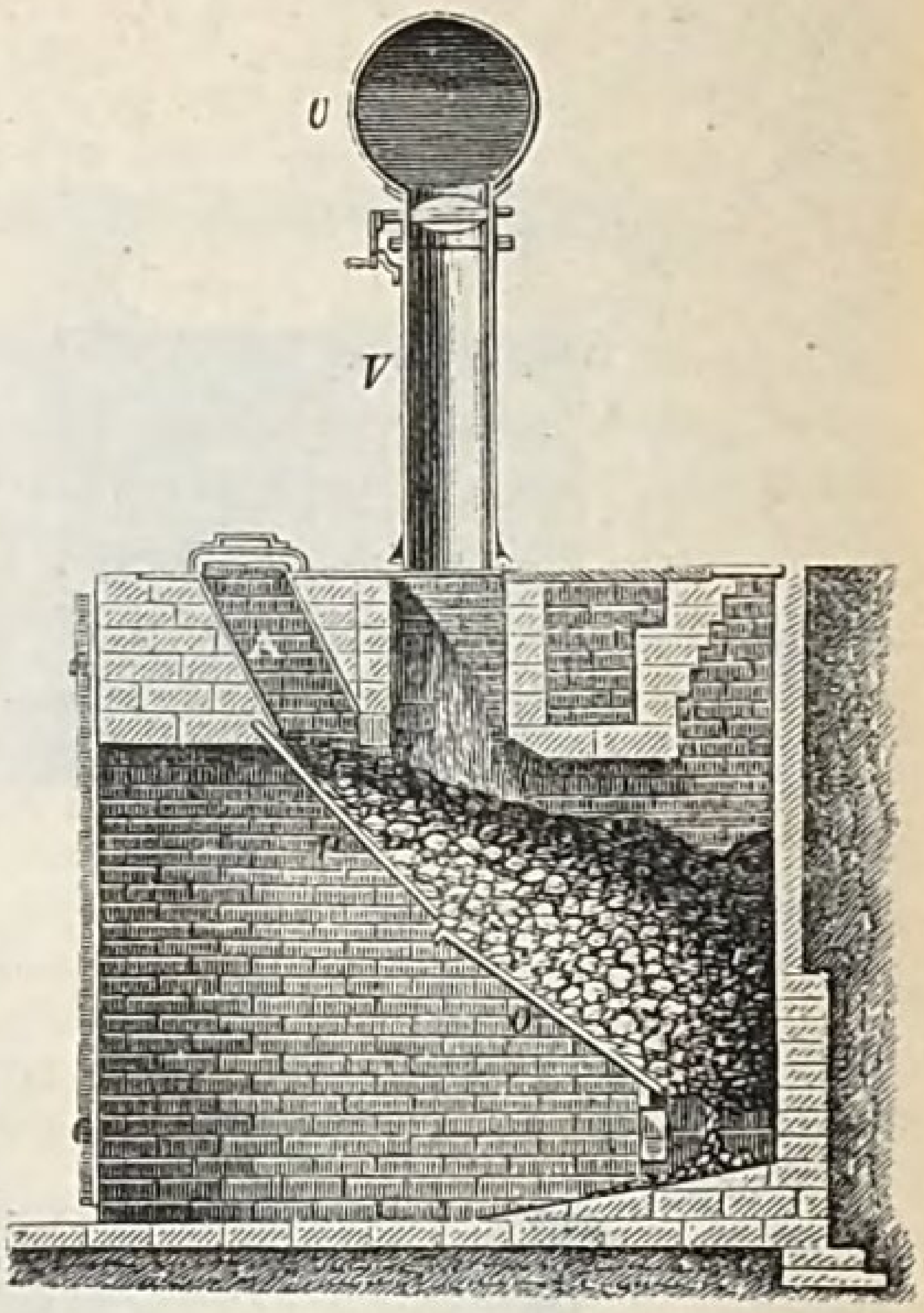


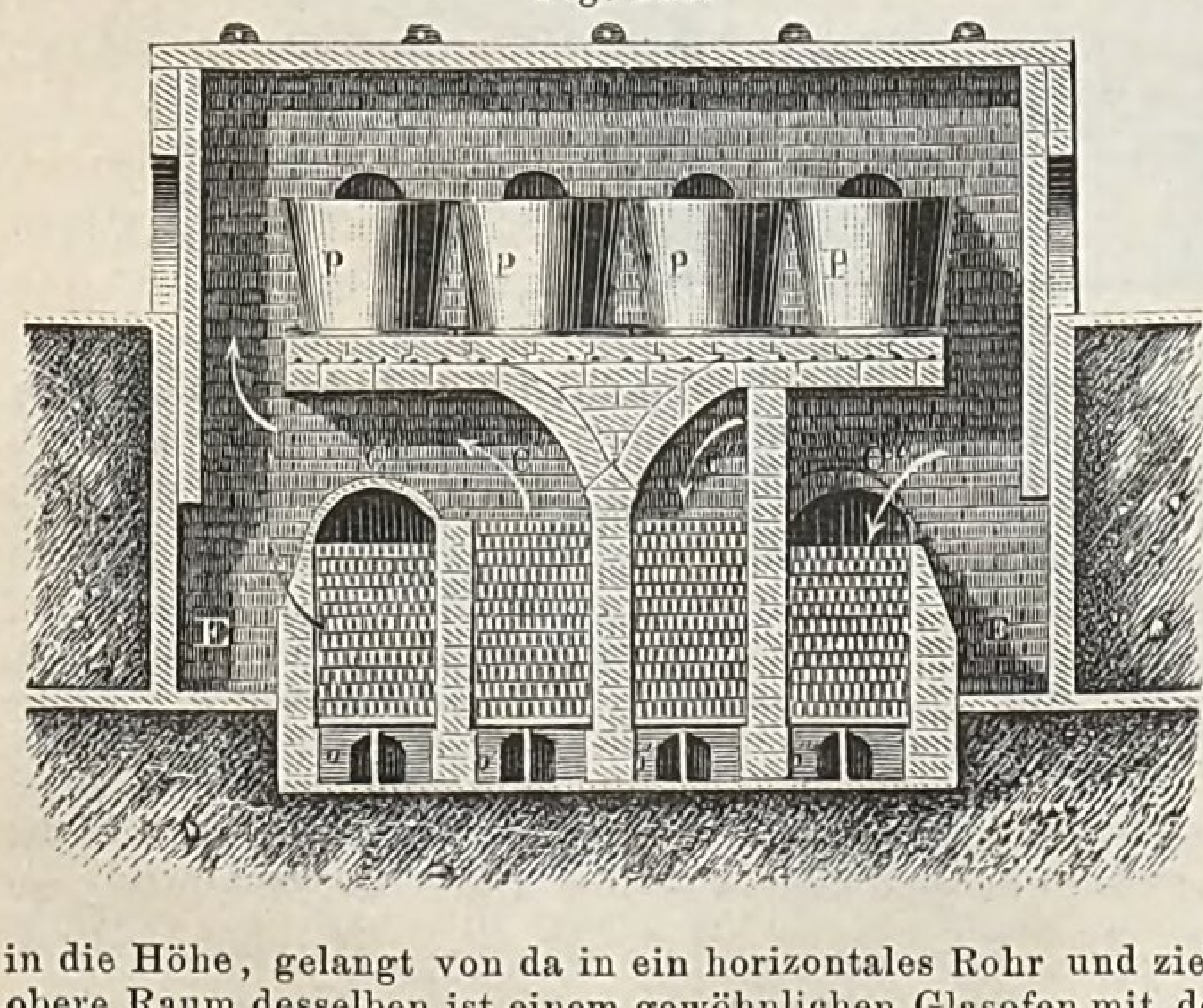
Fig. 184.



Wind stösst. Ungeachtet dieser unvollkommenen Einrichtung geht doch in dem Schmelzofen eine lebhafte Verbrennung vor sich. Diejenigen Schmelzöfen, in denen mit Steinkohlen gefeuert wird, sind mit einem Roste versehen.

Seit einer Reihe von Jahren wendet man die von C. W. und Fr. Siemens construirten Glasschmelzöfen mit Gasfeuerung und Regeneratoren vielfach und zwar mit dem besten Erfolge als Glasöfen an. Der Siemens'sche Ofen besteht aus zwei Theilen, dem Generator (Fig. 184) und dem Schmelzofen (Fig. 185). Ersterer ist von dem Ofen völlig getrennt und kann sich in weiter, vielleicht 30 und mehr Meter Entfernung von ihm befinden, wobei dann die Gase durch ein weites Rohr nach dem Ofen hingeleitet werden. Das Brennmaterial (Braunkohle, Torf, Steinkohle, Holz) wird in den Generator durch die Füllvorrichtung *A* in Zeiträumen von 2 bis 6 Stunden eingeführt; auf der schiefen Ebene rutscht es weiter herab, um auf den Treppenrost *O* zu gelangen, wo die Brennmaterialien bei mangelndem Luftzutritt verbrennen und dadurch die Gasbildung erfolgt. Das Gas steigt aus dem Generator durch eine weite Blechröhre *V* 4 bis 5 Meter in die Höhe, gelangt von da in ein horizontales Rohr und zieht dann in den Schmelzofen. Der obere Raum desselben ist einem gewöhnlichen Glasofen mit den Häfen *P* ganz ähnlich, in dem unteren Raume befinden sich die Regeneratoren (vgl. Feuerungen), mit Gitterwänden versehene

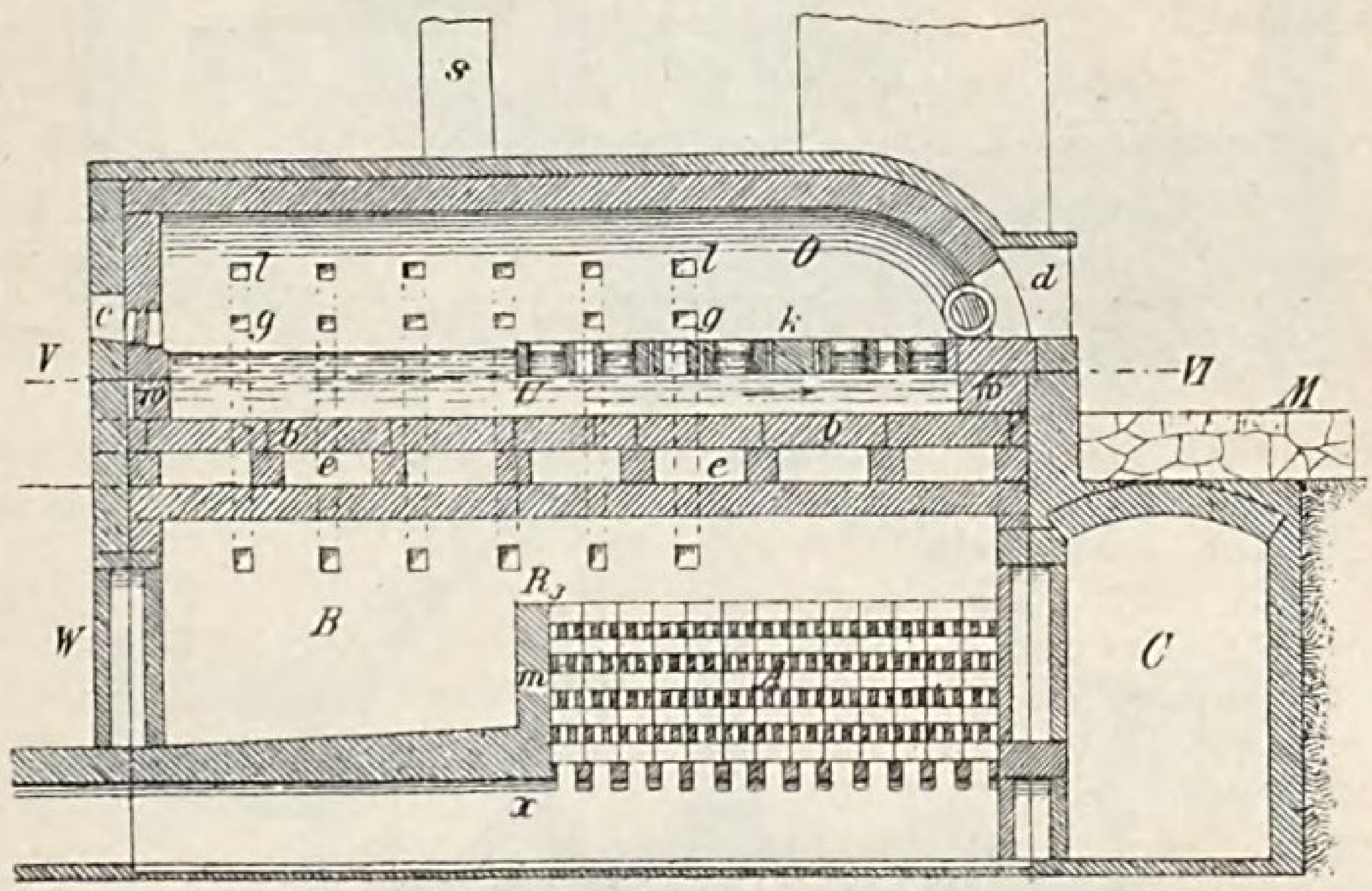
Fig. 185.



und damit angefüllte Räume. Die Gase aus dem Generator ziehen zunächst in das eine Regeneratorsystem, welches im Glühen sich befindet, nehmen dann darin die Temperatur der Steine an und gehen dann in den Schmelzraum, wo sie zur Verbrennung heisse Luft vorfinden, welche einen ähnlichen mit glühenden Steinen gefüllten Regenerator durchstrichen hat. Die heissen Verbrennungsprodukte gehen aus dem Schmelzraum durch ein zweites System von Regeneratoren und erhitzen die darin enthaltenen kalten Steine, welche durch passende Umstellung des Gas- und Luftstromes Gase und Verbrennungsluft wieder erhitzen. Die Gase entweichen zuletzt, nachdem sie den grössten Theil ihrer Wärme in den Regeneratoren abgelagert haben, in den Schornstein. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man in mit Steinkohlen betriebenen Regeneratoröfen selbst bleihaltiges Glas in offenen Häfen schmelzen kann, ohne eine Reduction von Blei durch Rauch befürchten zu müssen. Die Brennmaterialersparniss gegenüber den älteren Glasöfen beträgt 30 bis 50 Proc.

Zur Massendarstellung von Flaschen u. dgl. hat sich namentlich die ununterbrochen arbeitende Glasschmelzwanne von F. Siemens bewährt[1]). Fig. 186 zeigt einen Längsschnitt nach I-IV durch die Wanne und einen Regenerator, Fig. 187 einen Horizontalschnitt nach V-VI durch die Wanne und Fig. 188 einen Querschnitt nach VII-VIII durch den ganzen Ofen, Fig. 189 den Durchschnitt einer Arbeitsstelle. Die vier Wärmespeicher oder Regeneratoren R_1 bis R_4 liegen dicht neben einander und bilden bei gleicher Länge ein zusammenhängendes Ganze mit dem Ofen, wodurch der Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung geringer wird als früher. Der grössere Theil *A* der Regeneratoren ist mit Chamottesteinen ausgesetzt, der durch die Mauer *m* davon getrennte kleinere Theil *B* nicht. Dieser der Einlegestelle zunächst liegende Theil nimmt die mechanisch fortgeführten Bestandtheile des Glassatzes auf, so dass die ausgesetzten Regeneratoren *A* rein bleiben; diese sind übrigens von der Rösche *C* aus, die Theile *B* von den Wechselklappen *W* aus leicht zugänglich. Die Wanne selbst bildet ein Ganzes, in Folge dessen Reparaturen seltener werden. In der geschmolzenen Glasmasse *U* schwimmen an dem den Arbeitsstellen *a* des Ofens zugewendeten Ende Thonkränze oder Ringe *k*, während durch den oberen Theil *O* des Ofens die Flamme streicht, so dass das Schmelzen des Glases nur von der Oberfläche aus erfolgt. Der Boden *b* und die Wände *w* der Wanne sind wie früher mit Luftkühlungen *e* umgeben, in denen mittels der Schornsteine *s* eine lebhafte Bewegung kalter Luft unterhalten wird. Neben Erzielung einer längeren Haltbarkeit des Wannenmaterials wird dadurch verhindert, dass das Glas durch die Fugen in die darunter liegenden Regeneratoren dringen kann. Das bei *c* eingelegte Glasgemenge wird nach vorgeschrittener Schmelzung auf den Boden sinken, verdrängt dadurch eine andere Menge Glas, welche durch die Bodenkühlung steifer und damit specifisch leichter geworden ist, nach oben. Diese

Fig. 186.



1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 203 S. 11; 232 S. 522.

wird wieder, nachdem sie eine Zeit lang an der Oberfläche der Hitze ausgesetzt war und ordentlich durchgeschmolzen ist, specifisch schwerer als die darunter befindlichen Schichten und muss in Folge dessen nach unten sinken. Dieses durch die Unterschiede im specifischen Gewicht bedingte Verhalten des Glases in Verbindung mit dem beim Ausarbeiten desselben durch die auf der Bühne *M* stehenden Glasmacher auftretenden hydrostatischen Druck in der Pfeilrichtung nach den Arbeitsstellen hin ruft eine schlängelnde Bewegung der Glasmasse hervor. Die im Glase schwimmenden, durch die Bewegung desselben in der Richtung nach den Arbeitsstellen hin dicht zusammen und gegen die Wandung *w* der Wanne gedrängten Kränze *k* verhindern, dass noch nicht gehörig durchgeschmolzene Glasmassetheilchen direkt zu den Arbeitsstellen hingeführt werden; dieselben werden vielmehr an oder in den Kränzen je nach fort-

Fig. 187.

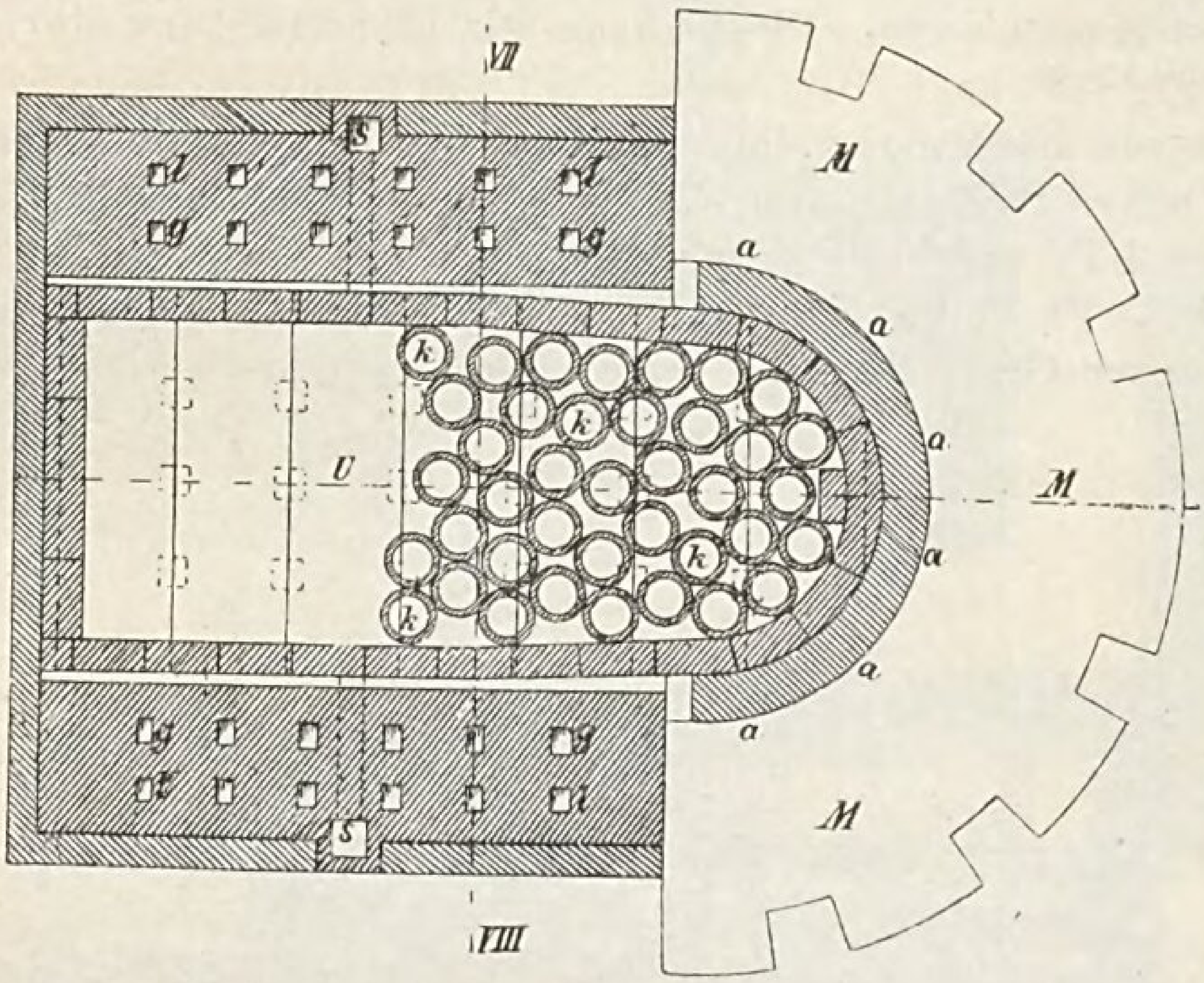


Fig. 188.

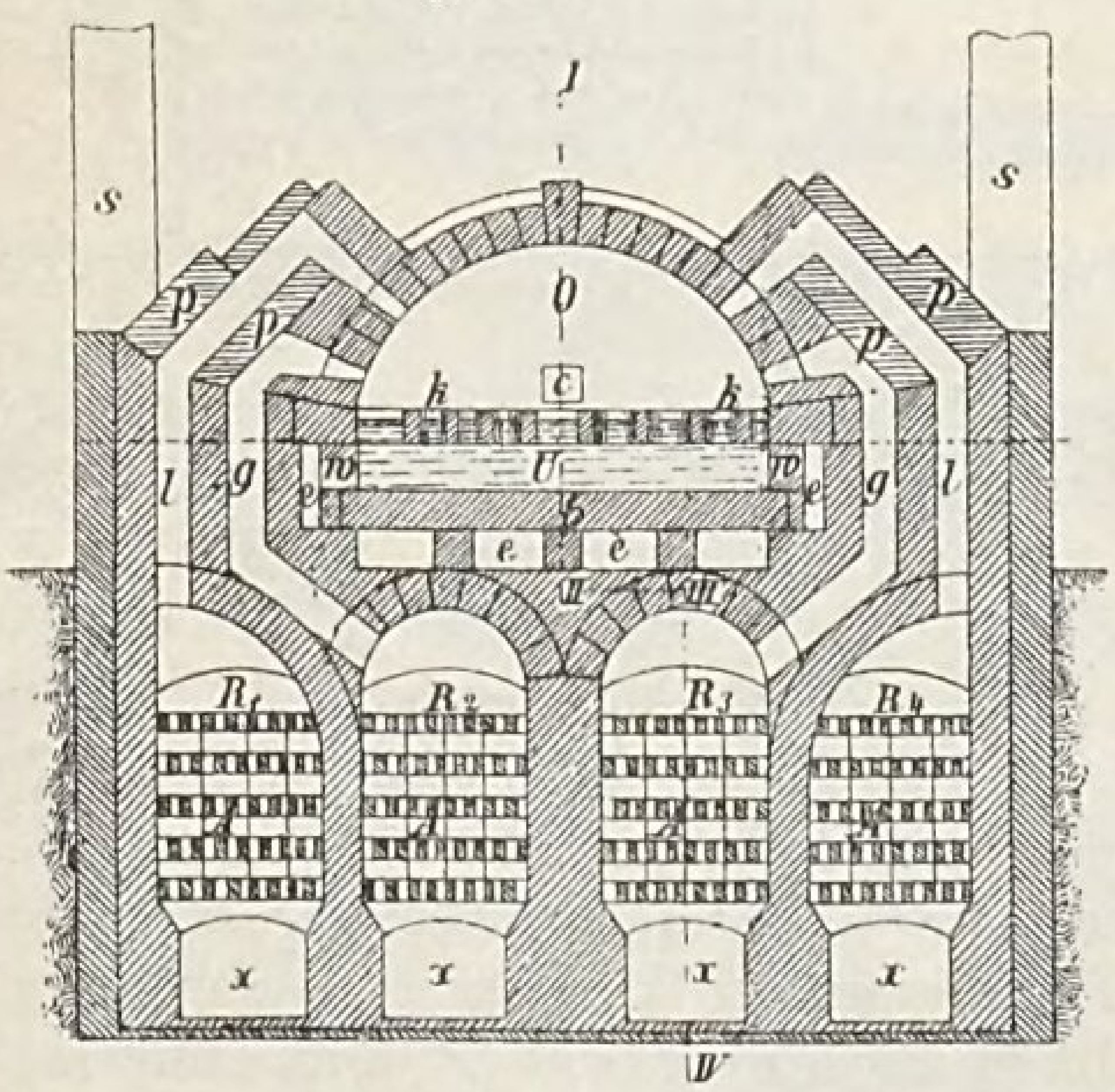
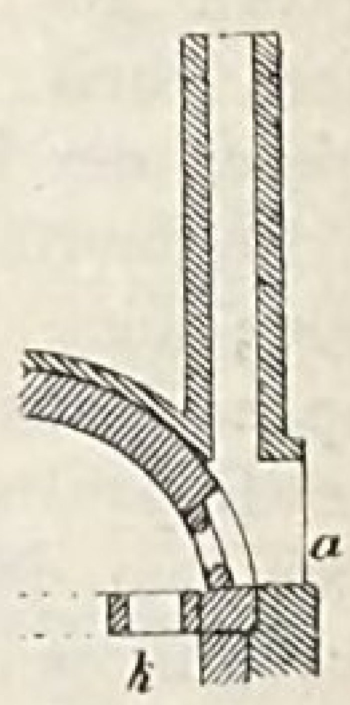


Fig. 189.

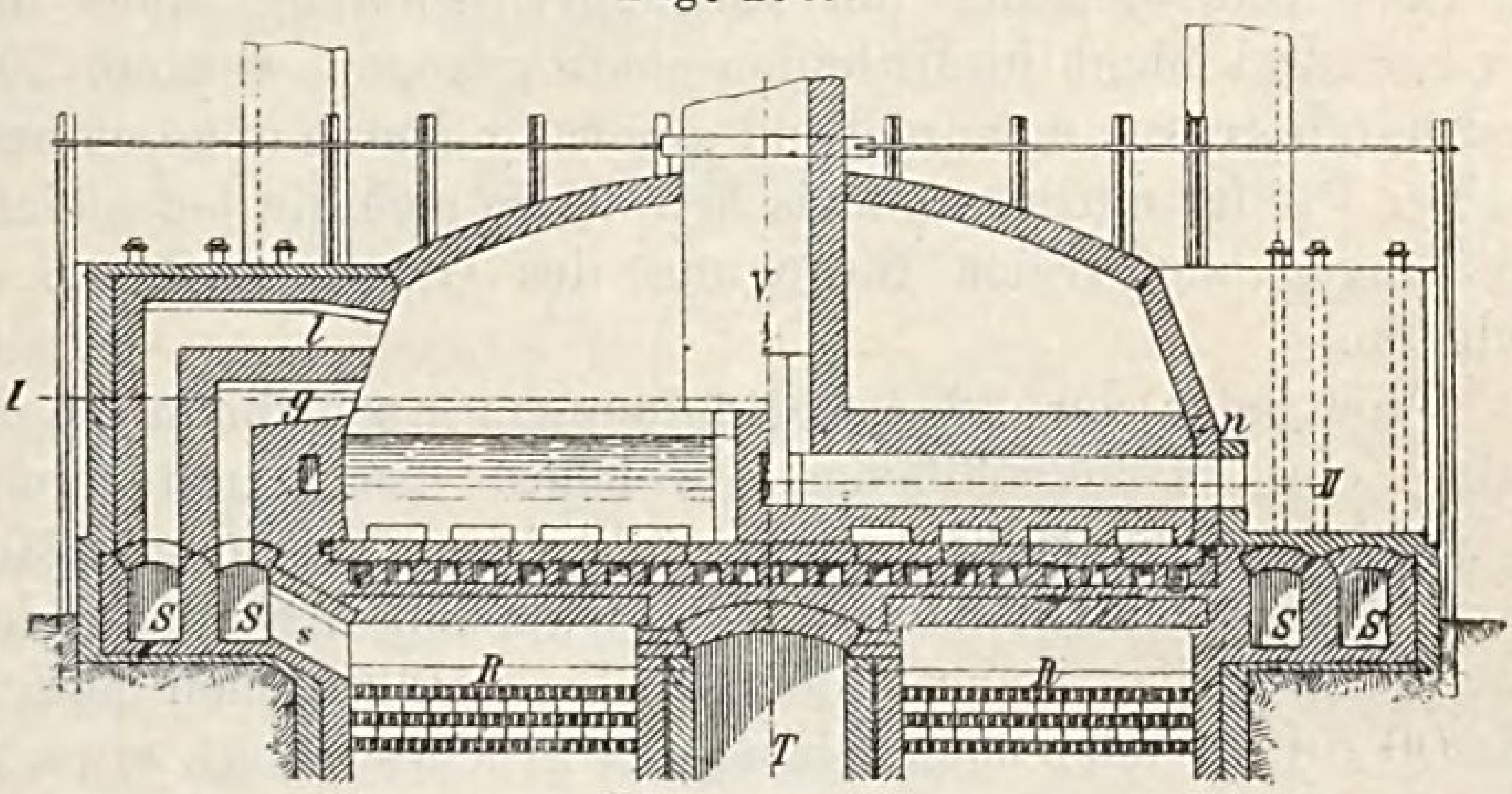


geschrittener Schmelzung aufgehalten. Durch Einwirkung der Hitze durchgeschmolzen, sinken sie alsdann zu Boden und verdrängen andere specifisch leichtere Glasmassen nach oben in die nächstliegenden Kränze, worauf das Spiel von neuem beginnt. Dieses Auf- und Niedersteigen und ununterbrochene Fortschreiten verursacht ein jedesmaliges Durchschmelzen des Glases, bis die Glastheilchen vollkommen geläutert zur Verarbeitung gelangen. Da die Kränze ziemlich tief eintauchen, so muss das Glas immer fast bis

unten hin untersinken, wodurch Stauung und daraus folgende Entglasung vermieden wird. Generatorgase und Luft treten getrennt durch die über einander liegenden Kanäle *g* und *l* ein, die Flamme streicht quer durch den Ofen, die Verbrennungsprodukte entweichen durch die gegenüber liegenden Kanäle zu den Regeneratoren und gelangen durch die zu den Wechselklappen führenden Kanäle *x* zum Schornstein. Durch diese Anordnung der Kanäle *g* und *l* erhält das Glas im freien Raum der Wanne vor den Kränzen, welche man mit dem Schmelzraum der früheren Construction vergleichen könnte, die grösste Hitze, während sich in dem übrigen Theile des Ofens nach den Arbeitsstellen zu die Zahl der Kanäle verringert und somit die Hitze abnimmt.

Der Wannenofen (Fig. 190 und 191), welcher F. Siemens in seiner neuen Glashütte zu Neusattel-Ellbogen im Betriebe hat, nähert sich den gewöhnlichen Glasschmelzöfen mit Hafenbetrieb, da sich die verschiedensten Glassorten verarbeiten lassen, indem die Wanne durch kreuzweise gestellte Brücken in vier Abtheilungen getheilt ist. Bei Anwendung der Brücken könnte nun zwar durch grobe Nachlässigkeit beim Nachlegen von Gemenge der Fall eintreten, dass Glas aus der einen in die andere Abtheilung hinüber trete. Da aber das Glas am Boden der Wanne zähflüssig ist in Folge der Abkühlung daselbst, so wird, wenn auch ein derartiges Hinübertreten von Glas stattgefunden hat, doch nimmermehr eine innige Mischung der verschiedenen Glassorten eintreten können. Da die Wanne entsprechend dem Schiffchenbetrieb verhältnissmässig sehr tief ist, so ist es auch unmöglich, dass ein derartiges Gemisch in die Schiffchen eintreten, zur Raffinirung und Verarbeitung gelangen kann. Dies wird um so weniger der Fall sein, weil durch Nachlegen von Gemenge in die im Rückstand sich befindliche Abtheilung sofort der Rücktritt des Glases herbeigeführt werden wird. Die einzeln eingeführten Rohstoffe werden bei *G* gemischt und von hier aus durch die Einlegeöffnungen *n* in den Ofen eingetragen.

Fig. 190.



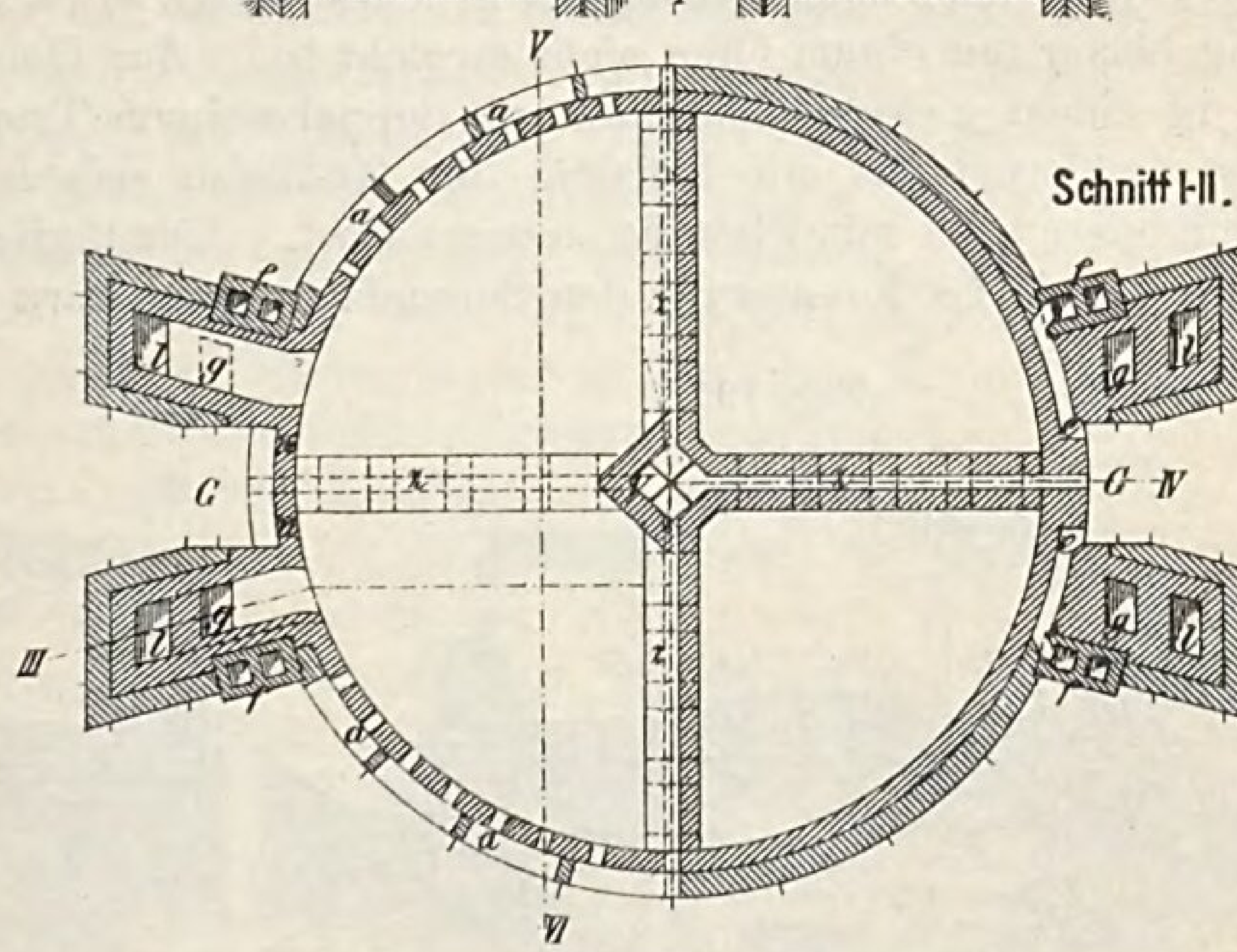


Fig. 191.

Die den Unterbau des Ofens bildenden 2 Meter breiten, 2,75 Meter langen Wärmespeicher (Regeneratoren) *R*, zwischen denen sich das Zugangsgewölbe *T* befindet, stehen durch Kanäle *s* nach oben mit den Seitenkanälen *S* in Verbindung, von denen

aus Gas und Luft durch die Kanäle *g* und *l* in den Ofen gelangen. Die runde Wanne wird, wie bereits erwähnt, durch rechtwinklige Kreuze bildende Brücken *z* in vier Abtheilungen für vier verschiedene Glassorten getheilt. Die Kühlungen dieser Brücken laufen in den gemeinsamen Ventilationsschornstein *V* zusammen, der durch das Ofengewölbe hindurch geführt, dessen unterer Theil aber durch ein eisernes Kreuz etwa 1 Meter hoch derartig getheilt ist, dass die Lüftung jeder einzelnen Brücke bis über den Glasstand getrennt von den übrigen gehalten wird und diese erst von da ab gemeinschaftlich weitergehen, zur Vermeidung gegenseitiger Störungen in der Lüftung der einzelnen Brücken, namentlich wenn bei Schadhaftwerden einer Brücke Glas in die Kühlung eintreten sollte. Wie bei den früheren Constructionen sind auch hier Boden und Seitenwände der Wanne mit Luftkühlungen *e* versehen, welche den vier Abtheilungen entsprechend in die vier kleinen Schornsteine *f* einmünden, so dass bei etwaiger Beschädigung der Lüftungsvorrichtung einer dieser vier Abtheilungen die übrigen drei nicht in Mitleidenschaft gezogen werden. Die Luftkanäle der Brücken sind durch grosse, entsprechend geformte Steine abgeschlossen, welche auf einer Anzahl kleiner Pfeiler aufliegen, zwischen denen sich die bei gleichartigem Glase angebrachten Oeffnungen zur freien Bewegung des Glases zwischen den einzelnen Abtheilungen befinden.

Vor jeder der 28 Arbeitsöffnungen *a* schwimmt in der halbgeschmolzenen Glasmasse ein Raffinirschiffchen, welches das ununterbrochene Arbeiten ermöglicht. Sämmtliche Arbeitsplätze sind je mit einem Meister und Motzer besetzt, so dass in zwei 12stündigen Schichten mit 20 wirklichen Arbeitsstunden täglich gearbeitet wird. Vor jedem Arbeitsloch werden stündlich 50 Flaschen gefertigt, zusammen also im Tage 28 000 Stück, oder nach Abzug des Bruches u. dgl. etwa 25 000 Stück, eine Leistung, wie sie bisher mit einem Ofen nicht erreicht ist. Zur Heizung wird böhmische Braunkohle in einem grossen Generator mit doppelseitigem Treppenrost und einem Planrost vergast, während das zur Heizung der Kühlöfen erforderliche Gas in zwei kleinen Schachtgeneratoren mit Planrost erzeugt wird. Der tägliche Kohlenverbrauch beläuft sich auf 15 bis 18 Tonnen für den Schmelzofen und etwa 2 Tonnen für die Kühlöfen.

Fig. 192.

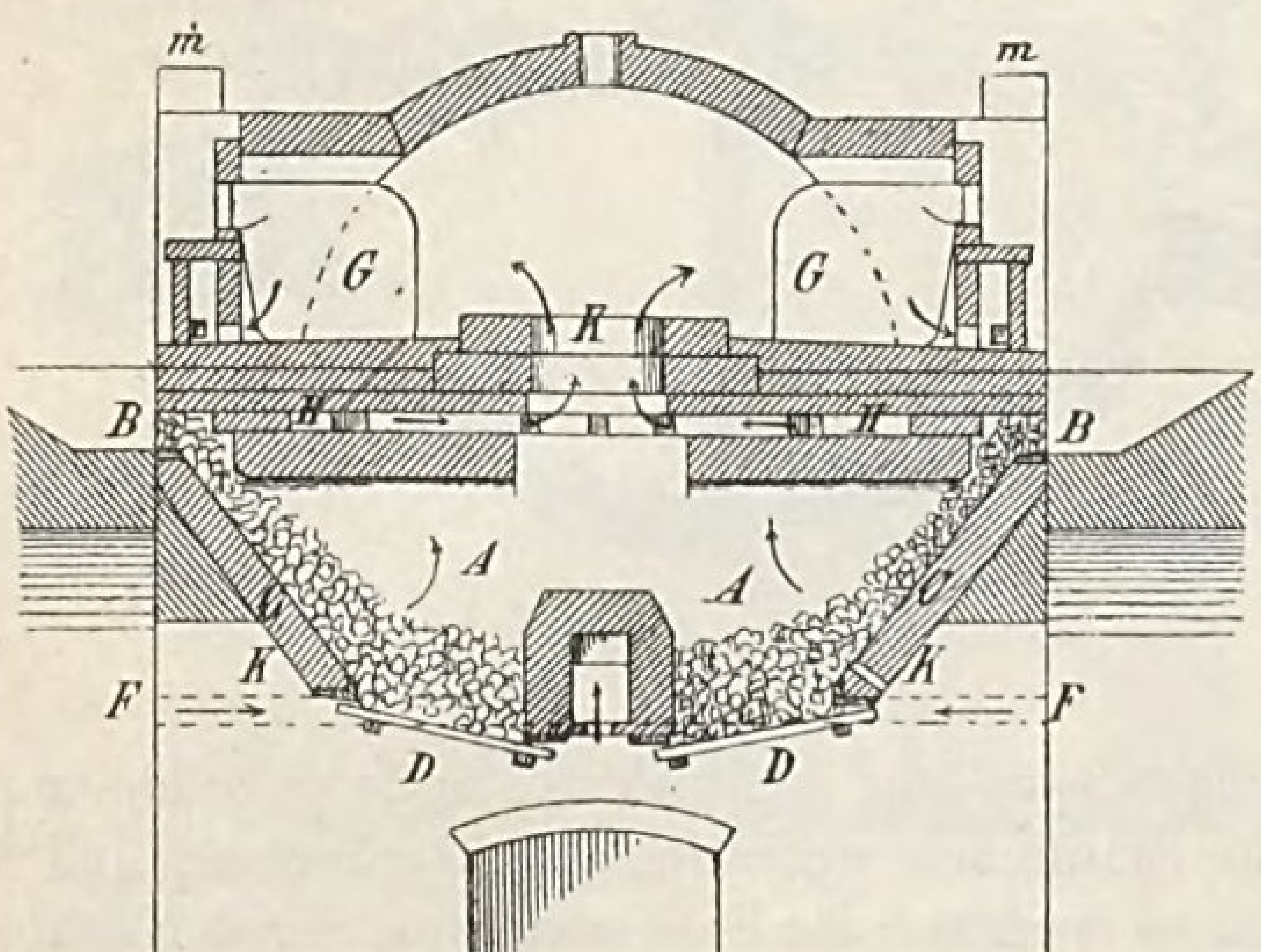
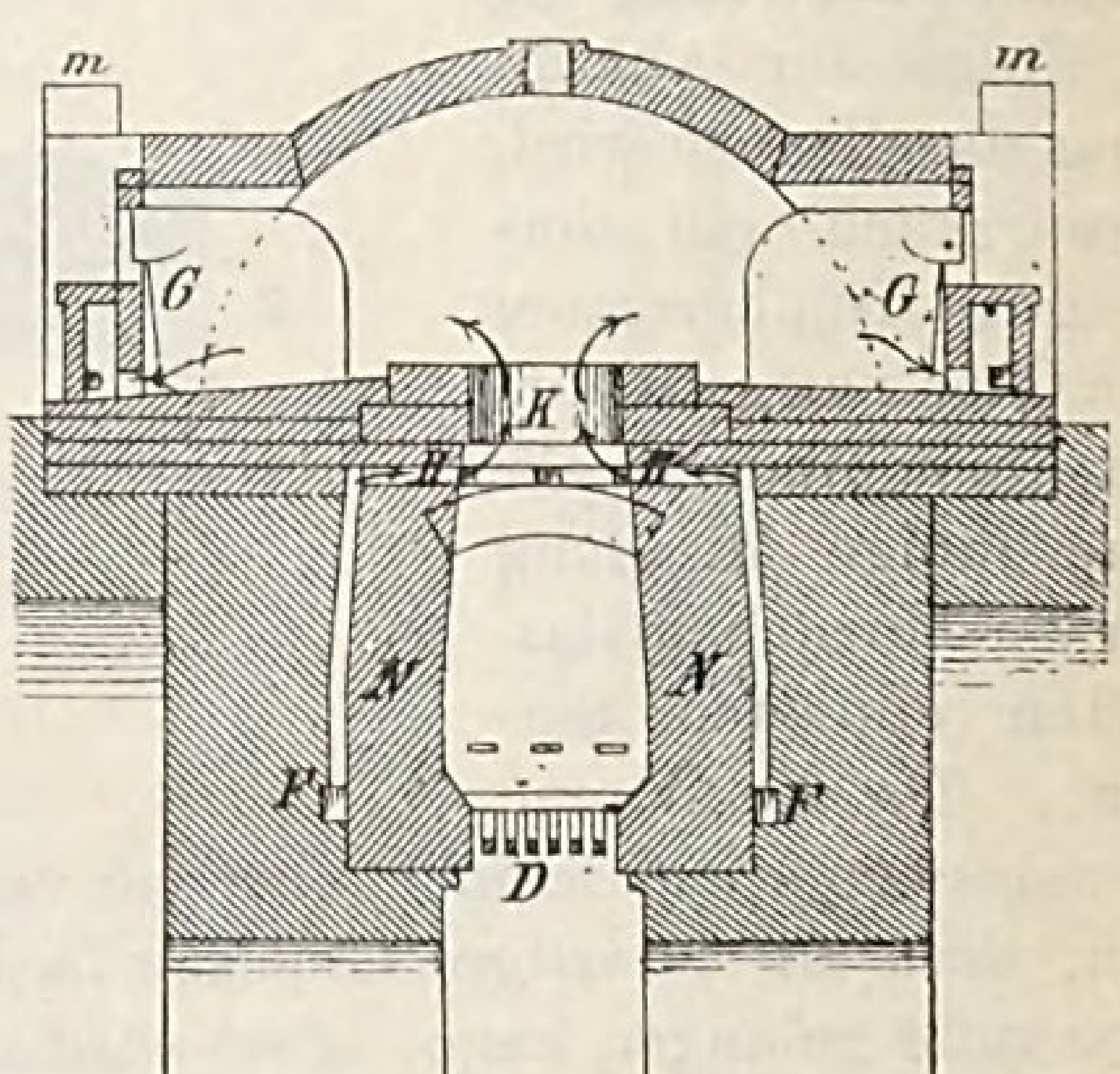


Fig. 193.



Der Ofen von Boëtius hat in Deutschland nächst dem Siemens'schen die weiteste Verbreitung gefunden. Wie Längsschnitt und Querschnitt in Fig. 192 und 193 zeigen, liegen unter dem Herde meist zwei Generatoren *A*, welche entweder in ganzer

Höhe oder nur theilweise getrennt sind. Die Generatoren werden durch geneigte Ebenen *C*, schräg liegende Roste *D* und nach oben sich verengende Seitenwände *N* gebildet. Die bei *B* eingefüllten Kohlen vergasen, der Koks verbrennt auf dem Rost *D*, so dass die Gase bereits mit hoher Temperatur in den Flammenkanal *K* eintreten. Die durch die Seitenkanäle *F* zugeleitete atmosphärische Luft erwärmt sich an den Seitenwänden *N* des Generators und den horizontalen Kanälen *H*, tritt aus einer Anzahl seitlicher Oeffnungen in den Gasstrom ein, die Flamme umspült die Häfen *G*, während die Rauchgase durch kleine Kamine *m* entweichen (vgl. J. 1883. 596).

Die durch die Einführung der Gasfeuerung und des Wannenofens in der Glasfabrikation bewirkte Brennstoffersparniss ist eine sehr bedeutende. Für 1 Th. Glas waren früher erforderlich

8 Th. Holz,
6 bis 8 „ Braunkohle,
3 bis 4 „ Steinkohle,

gegenwärtig in dem Siemens'schen Ofen

1 Th. Holz,
2 „ böhm. Braunkohle,
2 „ Lignit,
2 „ Torf,
0,5 bis 0,75 „ Steinkohle[1]).

Vorbereitung des Satzes und das Schmelzen.

Ehedem galt die krystallisirte Kieselerde, der Bergkrystall, als das vollkommenste Glas und die Aufgabe der Glasfabrikation schien nur eine möglichst getreue Nachahmung oder eine künstliche Darstellung dieses Minerals zu sein. Man hatte sich daran gewöhnt, allein die Kieselerde als wirklichen Bestandtheil des Glases zu betrachten, die alkalischen Zusätze hielt man nur für Körper, welche man in der Absicht zusetzte, die für sich unschmelzbare Kieselerde zum Schmelzen zu bringen. Man nannte deshalb die in der Glasfabrikation angewendeten Alkalien und Erden Flussmittel, ein Ausdruck, der sich bis auf den heutigen Tag unter den Glasmachern erhalten hat. Es war nicht unbekannt, dass mit der Menge der Zusätze der Brennmaterialverbrauch und die Strengflüssigkeit der Glasmasse, auf der andern Seite aber auch die Haltbarkeit des daraus dargestellten Glases abnehme. Dem Glase neben bestimmten, einer gewissen Glassorte eigenthümlichen Eigenschaften den erforderlichen Grad der Haltbarkeit und Schmelzbarkeit zu geben, dabei den Brennstoffverbrauch auf das Minimum zu reduciren und in der kürzesten Zeit das grösste Quantum an Glas zu verarbeiten, das sind die Rücksichten, die der Glasfabrikant bei der Herstellung der Glasmasse zu nehmen hat.

Von besonderer Wichtigkeit für das Verständniss des Vorganges bei der Glasfabrikation ist die Kenntniss des Verhaltens des Glases im Feuer. Bei der Temperatur des Glasschmelzofens, ungefähr bei 1200 bis 1250°, ist das geschmolzene Glas dünnflüssig und etwa von der Consistenz eines dicken Zuckersaftes. Diese Beschaffenheit ist für die Läuterung der Glasmasse sehr wesentlich, weil in dem dünnflüssigen Zustande alle Körper, die nicht in der Masse sich auflösen können, entweder auf der Oberfläche oder am Boden der Schmelzgefässe sich abscheiden. In diesem Zustande nun kann ferner das Glas gegossen werden. In der Rothglühhitze ist das Glas ungemein dehnbar und geschmeidig; auf dieser Eigenschaft beruht die mechanische Verarbeitung des Glases. Zwei Stücke rothglühendes Glas lassen sich durch blosses Aneinanderdrücken zu einem Ganzen vereinigen. Bei dem Glasspinnen wird das Glas zu dem äussersten Grade seiner Dehnbarkeit gebracht; man bedient sich dazu eines Spinnrades, auf welchem das ausgezogene Glas aufgehaspelt wird. Möglicherweise hat das Glas als Gespinnstfaser Zukunft[2]).

1) Vgl. J. 1876. 674; 1877. 462.

2) Die Glasfäden Brunfaut's in Wien, die seit 1869 zur Herstellung von Glaswatte, Federn, Schleiern, Schleifen, Netzen u. dergl. dienen, haben nach den Messungen von Fr. Kick in Prag einen Durchmesser von 0,006 bis 0,012 Millimeter. Sie sind demnach noch etwas feiner als einfache Coconfäden. Aus diesem Glasgespinnst, das sich kräuseln lässt, stellt man bekanntlich Glaswolle, Glaswatte u. dgl. dar.

Fritten. Früher wurde der Glassatz, ehe man ihn in dem Schmelzofen dem eigentlichen Schmelzen übergab, in einem besondern Ofen, dem Fritteofen, bis zur angehenden Schmelzung erhitzt und dadurch in Fritte verwandelt. Die Vortheile des Frittens bestehen darin, dass Kohlensäure und Wasser aus den Glasmaterialien verflüchtigt werden, wodurch man der Entweichung derselben im Schmelzofen selbst vorbeugt, was sonst eine beträchtliche Temperaturerniedrigung zur Folge haben würde. Da in der Fritte das Alkali auch zum grössten Theile schon an Kieselerde gebunden enthalten ist, so greift die Fritte die Häfen nicht so stark an, als der nicht gefrittete Glassatz. Ferner erleidet der pulverförmige Glassatz während des Frittens eine bedeutende Volumenverminderung oder Schwindung, während er sich im Anfang des Erhitzens aufzublähen pflegt.

Heissschüren. Ist der Schmelzofen in Betrieb gesetzt und hat er die erforderliche Temperatur erreicht, so werden erst die Brocken, dann der Glassatz in die Glashäfen gegeben und eingeschmolzen. Das Eintragen der Schmelzpost geschieht auf 3 bis 4mal. Sind alle Häfen voll, so bringt der Schürer den Ofen auf die grösste und gleichmässigste Temperatur (Heissschüren). Ist die Glasmasse im Schmelzen, so verbindet sich die kieselsaure Erde mit dem Kali, Natron, Kalke, der Thonerde, dem Bleioxyde u. dgl. zu Glas; diejenigen Substanzen, die nicht in die Glasmasse eintreten können, scheiden sich an der Oberfläche der schmelzenden Masse als Glasgalle (wesentlich Natriumsulfat und Chloralkalien) aus, welche mit Hülfe eines eisernen Löffels entfernt wird; hat sich nur wenig davon ausgeschieden, so lässt man dieselbe auch bei der hohen Temperatur des Ofens sich verflüchtigen. Wendet man beim Schmelzen einen Glassatz aus Soda, Calciumcarbonat und Kieselsäure an, so ist der Vorgang folgender:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 2SiO_2 = Na_2Ca(SiO_3)_2 + 2CO_2$$

Bei der Anwendung von Glaubersalz dagegen:

$$2Na_2SO_4 + C + 2SiO_2 = 2Na_2SiO_3 + CO_2 + 2SO_2$$

Das Natriumsilicat setzt sich im Verlaufe des Schmelzens mit dem Calciumcarbonat und der Kieselsäure in nachstehender Weise um:

$$Na_2SiO_3 + CaCO_3 + SiO_2 = Na_2Ca(SiO_3)_2 + CO_2.$$

Um sich von dem Fortgange des Schmelzprocesses zu überzeugen, wird von Zeit zu Zeit mit Hülfe eines kurzen, unten plattgeschmiedeten Eisenstabes, des Randkolbens, ein Tropfen aus der Glasmasse genommen. Ist der Satz vollkommen

Läutern. geschmolzen, so schreitet man zum Läutern, d. h. man unterhält noch eine Zeit lang eine solche Temperatur, dass das Glas in dem dünnflüssigen Zustande beharrt. Während dieser Zeit setzen sich ungelöste Körper und Klümpchen in dem Hafen zu Boden, die Luftblasen in der Masse verschwinden und es scheidet oder verflüchtigt sich mit der noch vorhandenen Glasgalle das im Ueberschuss angewendete Flussmittel, wodurch das Glas an Härte und Dauerhaftigkeit gewinnt. Die im Anfange des Schmelzens stattfindende Gasentwickelung bewirkt eine vortheilhafte Bewegung der Masse, durch welche die anfänglich sich bildenden Verbindungen von ungleichem specifischem Gewichte und ungleicher Zusammensetzung gemischt werden. Nach beendigter Gasentwickelung dagegen suchen sich die dichteren Theile umso mehr abzusondern, als die Temperatur am Boden des Hafens weit niedriger ist als an den obern Theilen. Man bewirkt eine innige Mengung durch Umrühren mit der Schöpfkelle oder durch das sogenannte Polen. Letzteres geschieht dadurch, dass man entweder ein Stück Arsenigsäure oder ein Stück feuchten Holzes, ein Stück Rübe oder eine andere wasserhaltige Substanz an einem Eisenstabe befestigt, bis auf den Boden des Hafens niederstösst. Es entsteht ein heftiges Aufwallen von Dampfblasen, wodurch die verschiedenen schweren Schichten der Glasmasse untereinander gebracht werden. Das geläuterte Glas wird sofort zu gewissen Glassorten (Gussglas, gepresstes Glas) verwendet.

Kaltschüren. Nach beendigtem Läutern folgt das Kaltschüren, d. h. ein Ablassen der Ofentemperatur bis das Glas denjenigen Grad der Zähflüssigkeit erlangt

hat, welcher zum Blasen, überhaupt zur Verarbeitung der Masse erforderlich ist. Auf der Temperatur des Kaltschürens — 700 bis 800° — muss der Ofen so lange erhalten werden, als das Verarbeiten des Glases dauert. Um eine kleine Fläche auf dem geschmolzenen Glase zu begränzen, welche leicht frei von allen Unreinigkeiten zu erhalten ist und von dem Glasbläser zum Eintauchen der Pfeife benutzt wird, lässt er, wie bemerkt, zuweilen Thonringe aus Hafenmasse auf dem geschmolzenen Glase schwimmen.

Die Zeit der Läuterung und Verarbeitung ist verschieden. Ein mit Steinkohlen betriebener Schmelzofen zu strengflüssigem Bouteillenglase brauchte: zum Einschmelzen 10 bis 12 Stunden, zum Läutern 4 bis 6 und zum Verarbeiten 10 bis 12 Stunden, so dass in einer Woche 5 bis 6 Schmelzen gemacht werden konnten.

Fehler des Glases. Es ist schwierig, ein vollkommen fehlerfreies Glas darzustellen. Die hauptsächlichsten Fehler sind folgende: Streifen, Fäden, Thränen oder Tropfen, Steine, Blasen und Knoten. Die Streifen sind eine Folge der Ungleichheit des Glases, wenn entweder die einzelnen, bei dem Schmelzprocess entstandenen Verbindungen sich gegenseitig nicht aufgelöst oder bei einem Nachlassen der Temperatur aus einem Gemenge sich abgeschieden haben. Durch die Streifen erscheinen die durch das Glas betrachteten Gegenstände verzerrt. Man wird selten grössere Stücke von Glas finden, welche von diesem Fehler vollkommen frei wären; besonders häufig kommt es bei Gläsern von hohem specifischem Gewichte, namentlich bei dem Bleiglase vor. Den Streifen schliessen sich die Winden oder Fäden an, welche von der Verglasung des Glases herrühren und sich durch eine grüne Farbe auszeichnen; sie machen das Glas sehr zerbrechlich, da das Aluminiumsilicat einen andern Ausdehnungscoëfficienten besitzt als das Calcium- und Natriumglas. Mit dem Namen Rampen, Thränen oder Tropfen bezeichnet man gleichfalls Theilchen von Thonglas, welches durch die Verglasung des Thones des Schmelzofens in Folge verflüchtigten Alkalis sich bildete und von der Decke des Schmelzofens in die Glashäfen tropfte. Solche Tropfen enthaltende Gläser sind unbrauchbar. Die kleinen Blasen in der Glasmasse zeigen an, dass das Glas nicht hinlänglich geläutert und während des Läuterungsprocesses nicht dünnflüssig genug war. Grosse Blasen können sich auch durch ungeschicktes Aufnehmen der Glasmasse mit der Pfeife bilden. Die Knoten endlich, einer der häufigsten Fehler des Glases, können auf verschiedene Weise entstehen, wenn z. B. Sandkörner in der Glasmasse unaufgelöst enthalten sind, so können sich durch Vereinigung mehrerer solcher Körner Knoten bilden; ebenso verhält es sich mit der Glasgalle (Alkalisulfate oder Chloralkalimetalle), welche in der Glasmasse oft schneeflockenähnliche Gestalten bilden. Eine dritte Art von Knoten (Steine genannt) rührt von Ofen- und Hafenstücken her, welche durch die Werkzeuge des Glasmachers losgestossen und in die Glasmasse gerathen sind. Endlich kann auch durch eine theilweise Entglasung ein Wolkigwerden der Masse eintreten, welches der Verarbeitung höchst nachtheilig ist. Der bedeutendste Fehler ist eine zu leichte Zersetzung, welche sich durch Mattwerden und Irisiren der Oberfläche kund gibt; sie ist die Folge einer fehlerhaften Zusammensetzung, besonders eines grossen Ueberschusses an Flussmitteln.

Eintheilung des Glases nach der Zusammensetzung und seiner Fabrikation und Bestimmung.

Eintheilung des Glases. Man theilt das Glas nach seiner Zusammensetzung und nach seiner Fabrikation und Bestimmung oder auch nach seiner Formgebung in folgender Weise ein:

I. Bleifreies Glas. A. Wasserglas.

B. Tafelglas. a) Fensterglas (Scheibenglas): Walzenglas, Mondglas,
b) Spiegelglas.

C. Hohlglas (Buttelglas):
a) Gewöhnliches Flaschenglas,
b) Medicin- und Parfümerieglas,
c) Gobeletrie, (Trinkgefässe, Glaskelche, Karaffen u. dgl.),
d) Wasserleitungs- und Gasröhren,
e) Chemische Glasgeräthe wie Glaskolben, Retorten u. dgl.,
f) Hartglas.

D. Gepresstes Glas.

II. Bleihaltiges Glas. A. Krystallglas (Klingglas).
B. Optisches Glas (Flintglas).
C. Email.
D. Strass.

III. Buntglas und Glasmalerei und *IV. Besondere Kunsterzeugnisse aus Glas.* Millefiori, reticulirte Gläser, Petinetglas, Incrustationen, Eisglas, Glasgespinnst, Perlen.

Nach der ersten Formgebung lässt sich (nach den Vorschlägen von Benrath) das Glas in nachstehender Weise eintheilen:

I. Glas, das schnell erkaltet, einer formgebenden Behandlung nicht unterliegt (Wasserglas und Smalte);
II. Glas, dessen mechanische Bearbeitung erst nach dem völligen Erstarren der Masse beginnt (optisches Glas, Imitationen von Edelsteinen);
III. Glas, das nach dem Läutern und dem Kaltschüren verarbeitet wird (vor der Pfeife und mit der Zange bearbeitet);
IV. Glas, bei dessen Formung der dünnflüssige Zustand (ehe das Kaltschüren eintritt) benutzt wird (Gussglas und gepresstes Glas).

An diese Glassorten schliesst sich das

V. Hartglas an, dessen Härte dem fertig geformten Glasobjekte durch Anlassen oder Tempern ertheilt wird.

Das Wasserglas. A. Unter Wasserglas versteht man in Wasser lösliches kieselsaures Alkali. Dass eine Verbindung, erhalten durch Schmelzen von Kieselsand mit vielem Alkali, an feuchten Orten zerfliesst, wusste van Helmont bereits 1640. Dasselbe Präparat aus Kieselsäure und Weinsteinsalz (Kaliumcarbonat) zu bereiten, lehrte Glauber 1648 und gab ihm den Namen Kieselfeuchtigkeit. Fuchs entdeckte nun 1825 eine Verbindung von Kieselsäure mit Alkali, in welcher die Kieselsäure vorherrschte, welche zwar in Wasser sich löst, aber an der Luft nicht zerfliesst, eine Verbindung, die als Wasserglas bekannt ist und wichtige Anwendung gefunden hat. Diese Verbindung hat die empirische Formel $K_2Si_4O_9$, beziehungsweise $Na_2Si_4O_9$. Man unterscheidet a) Kaliumwasserglas, b) Natriumwasserglas, c) Doppelwasserglas und d) Fixirungswasserglas.

Das Kaliumwasserglas wird bereitet durch Zusammenschmelzen von Quarzpulver oder reinem Quarzsand 45 Th., Potasche 30 Th., Holzkohlenpulver 3 Th., und Lösen der geschmolzenen und gepulverten Masse durch Kochen in Wasser. Das in der Flüssigkeit möglicherweise vorhandene Schwefelkalium wird durch Kochen derselben mit Kupferoxyd oder auch Bleiglätte unschädlich gemacht. Der Zusatz von Kohle soll die vollkommene Austreibung der Kohlensäure durch Reduction derselben zu Kohlenoxyd bewirken und ausserdem die Schmelzung beschleunigen. Zurückgebliebene Kohlensäure äussert stets einen nachtheiligen Einfluss auf das Wasserglas. Das Natriumwasserglas wird entweder aus Quarzpulver 45 Th., calcinirter Soda 23 Th., Kohle 3 Th., oder nach Buchner am wohlfeilsten aus Quarzpulver 100 Th., calcinirtem Glaubersalz 60 Th., Kohle 15 bis 20 Th. dargestellt. Kuhlmann stellt das Natriumwasserglas durch Auflösen von Feuersteinpulver in concentrirter Natronlauge in eisernen Kesseln unter einem Drucke von 7 bis 8 Atmosphären dar. Besonders vortheilhaft lässt sich anstatt des Feuersteins nach Liebig die aus Kieselpanzern bestehende Infusorienerde (Kieselguhr, Tripel) anwenden. Das Doppelwasserglas (Kalium- und Natriumwasserglas) lässt sich nach Döbereiner darstellen durch Zusammenschmelzen von Quarzpulver 152 Th., calcinirter Soda 54 Th., Potasche 70 Th., nach Fuchs aus Quarzpulver 100 Th., gereinigter Potasche 28 Th., calcinirter Soda 22 Th., Holzkohlenpulver 6 Th. Es lässt sich ferner erhalten aus gleichen Molekülen Kalium- und Natrium-Nitrat und Quarz. Es ist merklich leichter schmelzbar als jedes der vorhergehenden. Mit dem Namen Fixirungswasserglas bezeichnet Fuchs eine Mischung von mit Kieselerde vollkommen gesättigtem Kaliumwasserglas mit Natriumkieselfeuchtigkeit (durch Zusammenschmelzen von 3 Th. calcinirter Soda mit 2 Th. Quarzpulver erhalten); es findet zum Fixiren der Farben in der Stereochromie Anwendung. Das Wasserglas gibt in fein gepulvertem Zustande durch Kochen mit Wasser jene Auflösung, welche unter dem Namen präparirtes Wasserglas bekannt ist. Diese Lösung kommt im Handel 33grädig und 66grädig vor, womit angezeigt wird, dass in ersterem in 100 Gewichtstheilen 33 Gewichtstheile festes Wasserglas und 67 Gewichtstheile Wasser enthalten sind. Hieraus ergibt sich dann, dass im 40grädigen der Wassergehalt 60 beträgt und im 66grädigen 34. Die Säuren, selbst die Kohlensäure, zersetzen die Wasserglaslösung und scheiden die Kieselsäure daraus gallertartig aus; sie muss daher in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Das Wasserglas hat in der Industrie vielfache und wichtige Anwendungen gefunden. Seine erste Benutzung fand es beim Münchener Hoftheater als Schutzmittel gegen das Feuer, indem es als Ueberzug für Gegenstände aus Holz, Leinwand, Papier, dieselben vor

dem Verbrennen schützt. Man setzt zu der Wasserglaslösung irgend eine feuerfeste Körperfarbe, wie Thon, Kreide, Knochenerde, Glaspulver (namentlich von Bleiglas), Pulver von Hohofen- oder Frischschlacken, Flussspath, Feldspath u. s. w. Das 33grädige Wasserglas wird beim ersten Anstriche mit der doppelten Gewichtsmenge Regenwasser verdünnt. Man gibt mehrere Anstriche und lässt jeden Anstrich, bevor man einen neuen aufträgt, gut trocknen, wozu wenigstens 24 Stunden Zeit erforderlich sind. Zu den späteren Anstrichen bedient man sich einer starken Auflösung und zwar einer solchen, welche aus gleichen Gewichtstheilen Wasserglas von 33° und Regenwasser besteht. Holz, Leinwand, Papier u. dgl., welche mehrmals mit Wasserglas angestrichen wurden, brechen nicht mehr in Flammen aus, sondern verkohlen nur, gewinnen ausserdem bedeutend an Dauerhaftigkeit. Holz, welches dem freien Einflusse der Witterung ausgesetzt ist oder sich an feuchten Orten bei Mangel an Luftwechsel befindet, wird durch einen Wasserglasanstrich conservirt und gegen Schwamm und Wurmfrass gesichert (J. 1882. 1136).

Eine der vorzüglichsten und zu technischen Zwecken wichtigsten Eigenschaften des Wasserglases ist die zu binden und zu kleben; es dient daher, lockeren Massen Dichtigkeit und stärkeren Zusammenhang zu geben, getrennte Theile von Körpern zu vereinigen u. s. w., in welcher Beziehung es noch nicht die vielseitige Anwendung gefunden hat, deren es fähig ist. Es lässt sich in dieser Hinsicht mit dem Leim vergleichen und man könnte es einen mineralischen Leim nennen. Kreide und Knochenerde geben mit Wasserglaslösung eine sehr dichte Masse, welche beim Austrocknen fast Marmorhärte erhält. Der Dolomit scheint hinsichtlich der bindenden Kraft den Kalkstein noch etwas zu übertreffen. Mit gelöschtem Kalk zusammengerieben, kommt das Wasserglas schnell zum Gerinnen und trocknet dann langsam zu einer ziemlich harten Masse aus; es bildet sich hierbei Calciumsilicat und das Kali wird ausgeschieden. Zinkoxyd (Zinkweiss) und Magnesia wirken energisch auf das Wasserglas und zwar offenbar chemisch, indem sich die Kieselsäure mit einem Antheil Kali und der Magnesia oder dem Zinkoxyd verbindet und zugleich etwas Kaliumcarbonat gebildet wird. Gyps mit Wasserglas zusammengerieben, kommt sogleich ins Stocken und beim Austrocknen wittert sehr bald Kalium- oder Natriumsulfat in grosser Menge aus; nach dem Trocknen ist die Masse kaum fester als der gewöhnliche Gyps. Dieses Verhalten zeigt deutlich, dass man aus Gyps gefertigte Gegenstände mit Wasserglas nicht imprägniren kann, um sie fester und luftbeständiger zu machen, indem es wegen des Stockens in dieselbe nicht eindringen kann. Eine wichtige Anwendung des Wasserglases ist die zum Anstrich von Steinen und Mörtelwänden, sowie zur Herstellung von Cement und von künstlichen Steinen. Letztere finden in England, Indien und Amerika immer mehr Anwendung. Sie werden dargestellt, indem man durch Mischen von Sand mit Natriumsilicatlösung eine plastische Masse bereitet, welche in Formen gepresst und dann in eine Lösung von Chlorcalcium gebracht wird. Das hierbei sich bildende Calciumsilicat verkittet die Sandkörner, während Chlornatrium in Lösung geht und durch Waschen vollständig entfernt wird. Als Kitt für Steine, Glas und Porzellan ist das Wasserglas ebenfalls beachtenswerth. Als Zusatz zu gewissen Seifensorten dient das Natronwasserglas gegenwärtig in grosser Menge. Endlich findet es Anwendung in der Glasfabrikation, zum Schlichten baumwollener Gewebe, in der Zeugdruckerei (als Albuminsurrogat beim Fixiren der Farben), in der Papierfabrikation u. s. w.

Stereochromie. Eine der wichtigsten Anwendungen des Wasserglases ist unstreitig die für eine neue Art von Wand- oder Monumentalmalerei, welche von Fuchs in München Stereochromie (von στερεός, fest, dauerhaft, und χρῶμα, Farbe) genannt worden ist. Bei dieser Malart, die von Kaulbach eingeführt und ausgebildet wurde, bildet das Wasserglas das Bindemittel der Farben und ihrer Grundlagen. Bei der Stereochromie oder Wand- und Monumentenmalerei auf Mörtelgrund ist besonders auf das Fundament, nämlich auf den Mörtelgrund, Untergrund und Obergrund Bedacht zu nehmen. Es ist dabei wesentlich, dem Grunde durch und durch gleiche steinartige Beschaffenheit zu geben und ihn gleichsam mit der Mauer zu verschmelzen. Der erste Bewurf oder Untergrund wird mit Kalkmörtel gemacht. Den so hergestellten Bewurf lässt man nicht nur gut austrocknen, sondern auch mehrere Tage der Luft ausgesetzt, damit er daraus Kohlensäure anziehen kann. Ist der Mörtel vollkommen getrocknet, so wird er mit Wasserglas getränkt. Man wendet Natrium- oder Doppelwasserglas an, versetzt mit so viel Natriumkieselfeuchtigkeit, dass es nicht opalisirend, sondern ganz klar ist. Nachdem der Untergrund auf diese Weise befestigt ist, bringt man den Obergrund, welcher das Bild aufnehmen soll, an, welcher von ähnlicher Beschaffenheit wie der Untergrund, auf den Untergrund möglichst eben aufgetragen und wenn er trocken geworden, mit einem scharfen Sandstein abgerieben wird, um die dünne Lage von kohlensaurem Kalk, welcher sich beim Austrocknen gebildet hat und das Einsaugen der Wasserglaslösung verhindern würde, wegzunehmen und zugleich der Oberfläche die erforderliche Rauhheit zu geben. Sobald der Obergrund ausgetrocknet ist, imprägnirt man ihn mit Wasserglas, um ihm gehörige Consistenz zu geben und ihn

mit dem Untergrunde zu verschmelzen. Auf den vollkommen trockenen Obergrund werden die Farben blos mit reinem Wasser unter öfterem Anspritzen der Mauer mit reinem Wasser aufgetragen. Es ist dann weiter nichts mehr übrig, als die Farben gehörig zu fixiren, wozu das oben erwähnte Fixirungswasserglas bestimmt ist. Da aber die Farben nur sehr schwach haften und den Gebrauch des Pinsels nicht gestatten, so wird das Wasserglas in Form eines feinen Regens oder Nebels mit einer von Schlotthauer angegebenen und von Pettenkofer verbesserten Staubspritze auf das Gemälde gespritzt. Sind die Farben gut fixirt, so ist das Gemälde fertig. Zum Schluss wird es nach ein paar Tagen mit Weingeist abgewaschen, wodurch Schmutz und Staub nebst etwas frei gewordenem Alkali weggenommen werden. Als Malgrund empfiehlt Fuchs einen Wasserglasmörtel, bestehend aus einem Gemenge von Wasserglaslösung mit gepulvertem Marmor, Dolomit, Quarzsand und an der Luft zerfallenem Kalk. Als stereochromische Farben verwendet man: Zinkweiss, Chromgrün (Chromoxyd), Kobaltgrün (Rinmann's Grün), Chromroth (basisches Bleichromat), Zinkgelb, Eisenoxyd (hellroth, dunkelroth, violet und braun), Schwefelcadmium, Ultramarin, Ocker (Hellocker, Fleischocker, Goldocker), Ferra de Siena, Umbra u. s. w. Zinnober ist zu verwerfen, weil er im Lichte braun und zuletzt ganz schwarz wird. Kobaltultramarin zeigt sich nach dem Fixiren merklich heller und ist daher in der Stereochromie nicht anzuwenden.

Bleifreies Glas, Tafel- oder Fensterglas.

Die in den Glashäfen der Schmelzöfen geschmolzene Glasmasse wird entweder zu Tafelglas (Fensterglas, Spiegelglas) oder zu Hohlglas verarbeitet. Das Tafelglas, mit diesem Namen bezeichnet, weil es in Form von kleineren oder grösseren Glastafeln, besonders für Fensterscheiben dargestellt wird, ist entweder ordinäres Flaschenglas der Zusammensetzung nach, oder feineres farbloses Glas. Letzteres verwendet man nur für grössere oder dickere Scheiben, ersteres für das gewöhnliche dünne Fensterglas, wobei es weniger auf Farblosigkeit ankommt. Für das ordinäre Fensterglas ist bei der Herstellung des Satzes Wohlfeilheit ein wesentlicher Punkt. Man verwendet deshalb rohe, nicht gereinigte Materialien wie rohe Potasche und rohe Soda, Holzasche, Pfannenstein der Salinen, Glaubersalz und gewöhnlichen Sand und Glasbrocken nach Vorrath.

Im Allgemeinen lässt sich annehmen, dass auf den meisten Glashütten man das Fenster- oder Tafelglas heutzutage durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Sand, 30 bis 40 Th. calcinirter, gereinigter Soda und 30 bis 40 Th. Calciumcarbonat darstellt. Anstatt der Soda bedient man sich auch einer äquivalenten Menge von Glaubersalz und setzt in diesem Falle (wie Seite 390 erwähnt), die erforderliche Menge Kohlenpulver hinzu, z. B.:

Sulfat (96 Proc.)	755 Kilogrm.
Koks	38
Soda (80 Proc. Na_2CO_3 und 20 Proc. Na_2SO_4) . .	100
Kalkspath	715
Sand	2000

Dieser Satz dient zur Füllung von 10 bis 12 Häfen mit Zusatz von Glasbrocken (vgl. S. 394).

Werkzeuge.

Die hauptsächlichsten Werkzeuge, deren sich die Glasmacher zur Herstellung des Tafel- und Hohlglases bedienen, sind folgende:

a) Die Pfeife oder das Blasrohr (Fig. 194) ist eine 1,5 bis 1,8 Meter lange Röhre von Schmiedeeisen, etwa 3 bis 4 Centimeter dick und inwendig 1 Centimeter weit. Das Mundstück *a* muss sehr glatt sein, damit es mit Leichtigkeit zwischen den Lippen umgedreht werden kann. Der aufgeschobene hölzerne Griff *c* von 0,3 bis 0,5 Meter Länge schützt den Arbeiter. *b* dient

Fig. 194.



zum Anheften des Glases. b) Die Heft- oder Nabeleisen sind 1 bis 1,3 Meter lange und fingerdicke Eisenstäbe, welche zum Anheften der von der Pfeife abgesprengten Gegenstände dienen. Man bringt an die Spitze des Eisens etwas Glas und hält es dann an die passende Stelle, wo dann der Gegenstand sofort anklebt. Man benutzt diese Eisen ferner auch zum Transportiren der geblasenen Gegenstände nach dem Kühlofen. Neuerdings sucht man das Hefteisen zu gewissen Zwecken durch Zangen zu ersetzen. c) Der Marbel (Fig. 195 und 196) ist ein Stück

Holz, welches mit runden Vertiefungen versehen ist und zum Abrunden der an der Pfeife sitzenden Glasballen dient. Er wird immer nass gehalten. Häufig sind auch die Marbel aus Gusseisen, Messing oder geschliffenem Sandstein hergestellt. d) Das Abstreichblech (Fig. 197), ein bogenförmig ausgeschnittenes Blech, dient dazu, die Glasmasse so viel als möglich von der Pfeife zu trennen, sodass diese durch einen Hals mit der eigentlichen Glasmasse zusammenhängt. e) Die Scheere (Fig. 198) wird angewendet, um Löcher in das heisse Glas zu stossen und die-

Fig. 195.

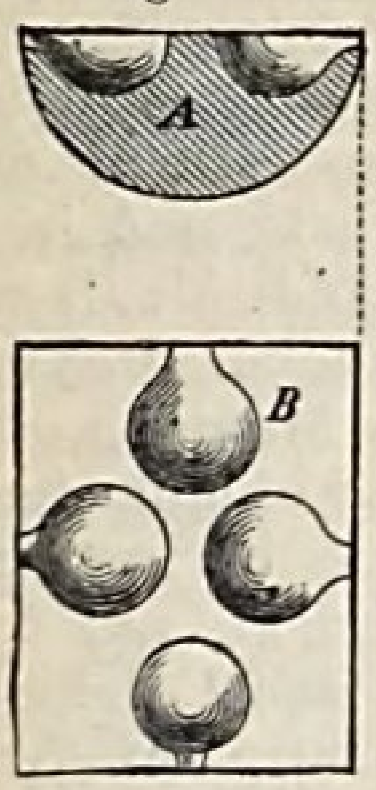


Fig. 196.

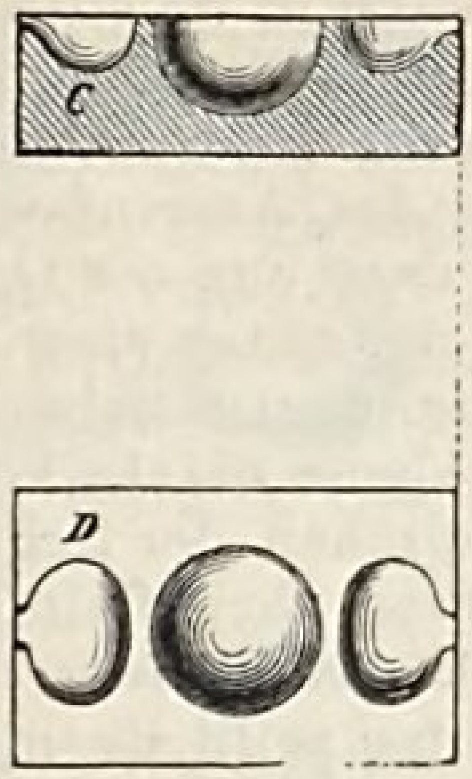


Fig. 197.

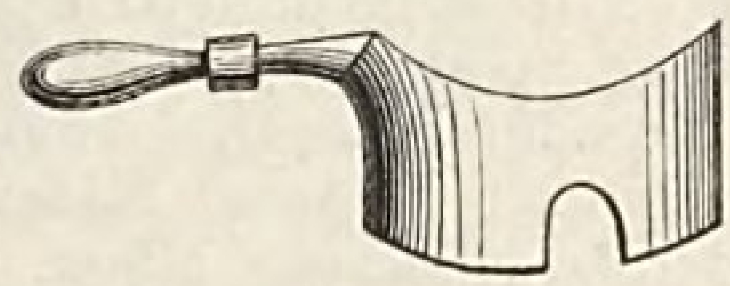


Fig. 198.



selben durch Ausschneiden zu Oeffnungen zu erweitern. Man verwendet ferner zur Erleichterung des Formens der Glasgegenstände aus Holz, Thon oder Messing bestehende zwei- oder mehrtheilige Formen.

Die Umwandlung der geläuterten Glasmasse zu Tafel- oder Fensterglas geschieht auf zweierlei Weise, entweder durch die Mondglas- oder durch die Walzglasmacherei.

Mondglas. Das Mondglas (in England Kronglas genannt) ist die älteste Sorte des Fensterglases und hat seinen deutschen Namen von der Form der Stücke, in welcher es in dem Handel sich findet. Das Produkt der Mondglasmacherei ist nämlich eine grosse Scheibe, deren Dicke vom Umfang zur Mitte in der Weise zunimmt, dass im Mittelpunkte und in der unmittelbaren Umgebung derselben in einer Breite von 20 Centim. ein Knopf oder Nabel (das sogenannte Ochsenauge) sich befindet, welcher zu Fensterscheiben sich eignet. Es werden daher um den Knopf herum Segmente abgeschnitten, welche kleiner sind als die halbe Scheibe und dem halben Mond ähnlich sehen. Ausser durch die grössere Dünne zeichnet sich das Mond- oder Scheibenglas vor dem Walzenglas durch schöneren Glanz und zwar auf beiden Seiten und durch viel gleichförmigere Oberfläche aus, da bei der Fabrikation des Mondglases das bei dem Walzenglase übliche Strecken, wodurch die obere Fläche öfters ein wellenförmiges Aussehen bekommt, wegfällt. Dagegen hat es wieder das Nachtheilige, dass man nicht Scheiben von jeder Grösse aus dem Mondglas schneiden kann, indem aus einer Monglasscheibe der grössten Art von 2 Meter kaum eine quadratische Tafel von 60 Centim. geschnitten werden kann; bei dem Mondglas kommen ferner wegen des Ochsenauges in der Mitte und des krummen Randes weit

Fabrikation des Mondglases. mehr Abfälle vor als beim Tafelglase. — Zur Herstellung des Mondglases gehören drei Arbeiter; der erste, der Anfänger, nimmt nur Glasmasse mit der Pfeife auf und zwar genau so viel, als zur Verfertigung einer Mondglasscheibe dient; darauf übernimmt die Pfeife der zweite Arbeiter, der Vorblaser. Dieser bearbeitet das Glas, bis es in eine grosse Kugel verwandelt ist, die nun in die Hände des dritten Arbeiters, des Fertigmachers, kommt, welcher die Kugel öffnet und die Scheibe bildet. Die Arbeit selbst geschieht auf folgende Weise: Der Anfänger nimmt die gewärmte Pfeife, fährt damit in den Glashafen, dreht die Pfeife beständig um, bis sich rund um den Knopf Glasmasse angelegt hat und zieht die Pfeife aus dem Ofen. Er geht nun an den Marbel, hält die Pfeife horizontal und wälzt die an derselben hängende kugelförmige Glasmasse hin und her, bis sie eine fast cylindrische Gestalt angenommen hat. Zugleich bläst er etwas in das Rohr, so dass eine kleine, etwa 3 Centimeter lange Höhlung vor dem Pfeifenkopfe entsteht, welche hauptsächlich das Verstopfen der Pfeifenmündung verhindern soll. Darauf taucht der Anfänger die Pfeife abermals in den Glashafen, wälzt sie nach dem Herausnehmen wieder und taucht sie ein drittes, viertes und fünftes Mal ein. Die Anzahl der Eintauchungen richtet sich nach der Grösse der Scheiben, welche hergestellt werden sollen. Das Gewicht der Glasmasse an der Pfeife beträgt 5 bis 7 Kilogrm. Bei der letzten Aufnahme der Glasmasse wird die Pfeife nicht so tief in die Glasmasse eingetaucht als vorher, damit sich das nun anhängende Glas mehr nach vorn hinzieht als nach dem Pfeifenkopfe, folglich eine Neigung bekommt, sich von der Pfeife zu entfernen, was in der Folge geschehen muss.

Der Vorblaser gibt nun durch Blasen, Schwingen und wiederholtes Anwärmen der Masse die Gestalt eines Sphäroides. Nachdem dasselbe etwas abgekühlt, schiebt er die Kugel in den Auslaufofen, legt das Rohr der Pfeife in eine eiserne Gabel, welche sich dem Loche des Auslaufofens gegenüber befindet, und dreht die Pfeife sammt der Kugel mit grosser Schnelligkeit. In dem Maasse, als die Glasmasse sich erweicht, dreht der Vorblaser die Pfeife stärker um: durch die Wirkung der Axifugalkraft verliert sich die Kugelgestalt und die dem Feuer zugekehrte Seite wird abgeplattet, während der Umfang der Kugel beträchtlich zunimmt. Jetzt zieht der Fertigmacher die Pfeife aus dem Auslaufofen, legt sie horizontal in die Gabel des Abschlagstockes und heftet in der Mitte der entstandenen ebenen Fläche ein in weiches Glas eingetauchtes Hefteisen an, während zugleich der Hals der Blase mit Hülfe eines Tropfens kalten Wassers von der Pfeife abgesprengt wird. Die so geöffnete Blase, welche mit ihrer abgeplatteten Seite an dem Hefteisen festsitzt, wird nun vor die grosse Oeffnung des Auslaufofens gebracht und in schnelle Drehung versetzt. Alles kommt jetzt darauf an, dass nur die Oeffnung (das Maul) der Blase und deren Umgebung, nicht aber der hintere Theil, der schon eben ist, erweiche. Das erweichte Glas entfernt sich nun durch das Drehen von dem Drehungsmittelpunkte, das Maul erweitert sich, bis es endlich mit dem schon ebenen Boden in eine ebene Fläche kommt und eine flache Scheibe von etwa 1,6 Meter Durchmesser bildet. Das Umdrehen der Scheibe muss bis zum Erstarren fortgesetzt werden. Nachdem sich die Scheibe etwas abgekühlt hat, wird sie auf trockenen Sand gelegt und von dem Hefteisen abgesprengt. Mit Hülfe einer eisernen Gabel, der Scheibengabel, bringt man die Scheiben in einen Kühlofen und stellt sie hier vorsichtig auf ihren Rand und schräg gegen die Mauer oder eiserne Stangen angelehnt, so dass 150 bis 200 Glasscheiben in einem Kühlofen Platz finden. Aus den fertigen Scheiben werden Halbmonde und Mittelstücke geschnitten; den mittleren Theil, das Ochsenauge, verwendet man zu Strassen- und Kutschlaternen[1]).

Walzenglas.

Das Walzenglas, welches in Deutschland gegen Ende des 18. Jahrhunderts an die Stelle des Mondglases trat, entsteht durch Aufsprengen oder Aufschneiden eines gläsernen Cylinders oder einer Walze und Strecken der geöffneten Walze zu einer ebenen Fläche, zu einer Glastafel. Von dieser ursprünglichen Gestalt des Glases hat es den Namen Walzenglas erhalten. Da aber die gestreckten Walzen Tafeln bilden, so nennt man es auch Tafelglas. Obgleich Walzen- und Tafelglas im Grunde dasselbe bedeuten, so macht man doch in der Regel noch einen Unterschied zwischen beiden Glassorten und nennt das ordinäre Tafelglas Walzenglas, das feinere Tafelglas (Solintafeln).

Die Herstellung der Walzen gehört zu den schwierigeren Aufgaben der Glasfabrikation. Die Verfertigung des Walzenglases selbst zerfällt in das Blasen der Walzen oder Cylinder, und in das Strecken derselben.

Nachdem die Glasmasse in dem Hafen gehörig geläutert ist und die zum Verarbeiten erforderliche Zähflüssigkeit erlangt hat, erwärmt der Arbeiter den Kopf seiner Pfeife, nimmt damit etwas Glasmasse auf und dreht die horizontal auf einer Gabel (Pfeifenlager) liegende Pfeife, bis das Glas nicht mehr flüssig genug ist, um von der Pfeife abzufliessen. Während dieser Zeit wird auch ein wenig in das Rohr geblasen, damit eine kleine Höhlung entsteht und die Mündung des Rohres sich nicht verstopfe. Darauf nimmt der Arbeiter zum zweiten Male Glasmasse auf und lässt das Glas etwas erkalten, dann wird zum dritten, vierten u. s. w. Male Glas aufgenommen, bis die zur Herstellung einer Walze erforderliche Glasmasse an der Pfeife sich befindet. Bei diesem Aufnehmen wird während des Umdrehens der Pfeife die Glasmasse auf dem Marbel abgerundet, so dass sie jetzt die Gestalt *a* (Fig. 199 S. 409) hat.

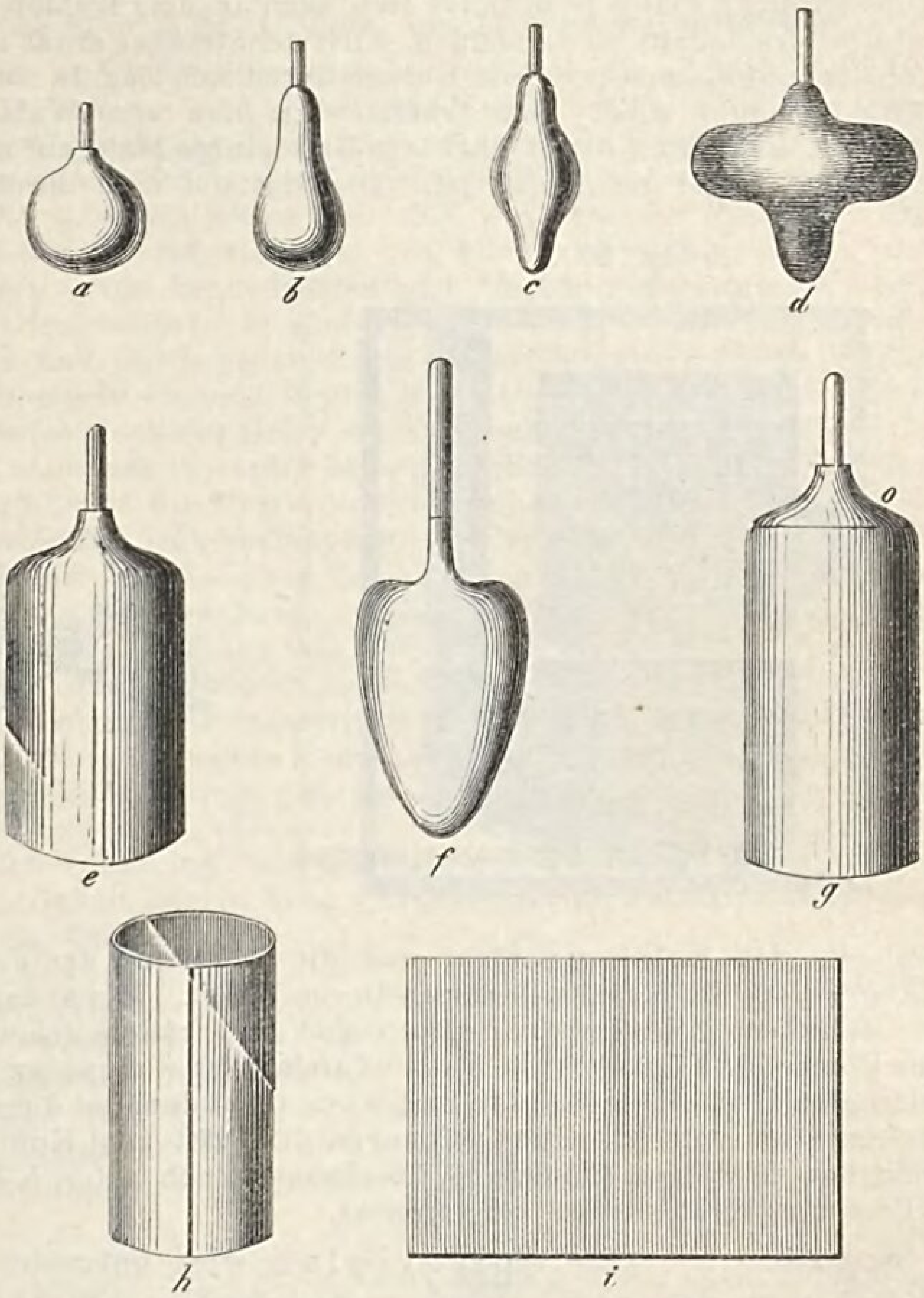
Jetzt kommt es darauf an, die kleine Höhlung vor der Mündung der Pfeife dergestalt zu erweitern, dass der an der Pfeife sitzende Theil der Glasmasse die Form eines Flaschenhalses annehme, dessen unterer Theil, an welchem noch die Glasmasse sitzt, die Weite der Walze erhält, damit sonach durch das Anwärmen und Ausblasen dieser Masse, während der an der Pfeife sitzende Theil kühl bleibt, die Walze selbst allmählig ausgebildet werde. Zu diesem Zwecke bringt der Arbeiter das Glas *b* in die mit Wasser gefüllte Höhlung des Marbels und dreht dasselbe unter starkem Blasen darin um. Man nennt diese Arbeit das Durchbrechen der Glasmasse. Wenn nun die Pfeife ein wenig in die Höhe gezogen wird, so bildet sich der Hals des

1) Das Mondglas wird jetzt (1880) nur noch in England fabricirt und zwar bei Chance Brothers in Birmingham und bei Hartley und Comp. in Sunderland. In Bayern wurde Mondglas fabricirt bis zum Jahre 1857 und zwar auf der Glashütte Schleichach im Steigerwalde (Unterfranken).

Cylinders, der bereits die erforderliche Weite hat. Durch das Durchbrechen erlangt die Glasmasse die Form *c* und endlich die von *d*.

Sobald das Glas etwas erstarrt ist, bringt der Arbeiter die Pfeife mit der Glasmasse in das Arbeitsloch und dreht sie beständig so schnell um, dass das Glas nicht Zeit hat, auf die eine oder die andere Seite zu sinken, wobei man die Erwärmung des Halses, der die nöthige Steifheit behalten muss, um die vordere Masse zu tragen, dadurch regulirt, dass man ihn ausserhalb des Arbeitsloches lässt. Sobald das Glas gehörig erwärmt ist, entfernt der Arbeiter die Pfeife aus dem Arbeitsloch, bringt sie schnell in eine verticale Lage in die Tafelschwenkgrube, d. i. den Raum, der sich zwischen zwei Ständen findet, und bläst und schwingt nun die Masse pendelartig hin und her. So entsteht ein hoher Cylinder *e*, der oben einen Hals hat und unten durch eine Halbkugel geschlossen ist. Es ist jetzt nöthig, den Cylinder zu öffnen. Zu diesem Zwecke bläst der Arbeiter stark in die Pfeife, verschliesst das Mundstück derselben mit dem Daumen, sodass die eingeblasene Luft nicht entweichen kann, bringt den vordern Theil des Cylinders in den Ofen. Die eingeschlossene Luft dehnt sich aus und treibt das vordere Ende des Cylinders zu einer dünnen Blase auf, welche endlich mit einem kleinen Knalle platzt, während die aufgeplatzten Ränder sogleich verschmelzen. Indem der Arbeiter die horizontal liegende Pfeife schnell dreht, erweitert sich die Oeffnung in Folge der Axifugalkraft bis zu Cylinderweite *g*. Ist das Glas gehörig erstarrt, so legt man dasselbe auf eine Gabel, ein Gehilfe schiebt einen erwärmten hölzernen Stock in die Walze, der Walzenmacher lässt einen Tropfen Wasser auf das Glas an der Pfeifenmündung fallen und schlägt auf die Pfeife, wodurch sich die Walze von der Pfeife loslöst und auf dem von dem Gehülfen gehaltenen Stock hängt. Walzen von sehr dünnem Glase bedürfen keiner Abkühlung. Sie werden daher einfach auf das Walzenlager und dort bis zum Erkalten gebracht. Walzen von dickerem Glase werden dagegen zur Abkühlung in eigenthümliche Häfen, in Kühlhäfen, gelegt und erst nach dem Erkalten auf das Walzenlager gebracht.

Fig. 199.



Um die Walze in einen Cylinder überzuführen, wird vor allem der Hals (die Haube oder Kappe *o*) abgesprengt. Man windet entweder zu diesem Zwecke einen heissen Glasfaden um das Haubenende und lässt, nachdem er abgezogen, einen Tropfen Wasser auffallen, oder man legt die Walze an der abzusprengenden Stelle in ein gebogenes, bis zum Rothglühen erhitztes Eisen (Absprengeisen) und berührt die erhitzte Linie mit einem nassen Finger; die Haube springt alsdann nach dieser Richtung ab und wird wieder eingeschmolzen. Das Oeffnen oder Aufsprengen der Walze geschieht mit Hülfe des Aufsprengeisens, mit dessen scharfer Kante der Arbeiter auf der innern Seite des Cylinders in einer geraden Linie, von einem Ende bis zum andern, einige Male hin und her fährt, wodurch sich das Glas auf der ganzen Länge der Linie erhitzt. Wird das Ende dieser Linie mit einem spitzen Stein geritzt und dann benetzt, so springt der Cylinder, dieser Linie folgend, von einem Ende bis zum andern auf.

Nachdem eine grosse Zahl geöffneter Cylinder fertig geworden, nimmt man das Strecken derselben in dem Streck- oder Plattofen, der mit einem Kühlofen in unmittelbarer Verbindung steht, vor. Fig. 200 zeigt den Grundriss in der Höhe der Sohle beider Oefen, des Streckofens *C* und des Kühlofens *D*. In dem Kanal *B* werden die geöffneten Walzen *a* auf zwei Eisenschienen fortgeschoben; durch diesen Kanal streicht ein Theil der Verbrennungsgase und erwärmt den vordersten Cylinder bis fast zum Erweichen. Der wichtigste Theil des Streckofens ist die Streckplatte *C*, aus feuerfestem Thon mit Cement angefertigt, gebrannt und geebnet. Eine ähnliche Platte *D* befindet sich auch in dem Kühlofen. Um das Anhaften der Glastafeln auf der Streckplatte zu vermeiden, wirft der Strecker etwas feingemahlenen Gyps oder zerfallenen Kalk in die Flamme, welche Körper durch den Zug in den Ofen gerissen werden und so die Platte bestäubt wird. Der Arbeiter legt nun eine Walze auf die Streckplatte, nimmt das Plättholz und fährt damit über das Glas einige Male auf und nieder (Fig. 201), bis die Walze in eine Glastafel verwandelt ist. Die Glastafel wird durch Bügeln mit dem Polirholz vollends

Fig. 200.

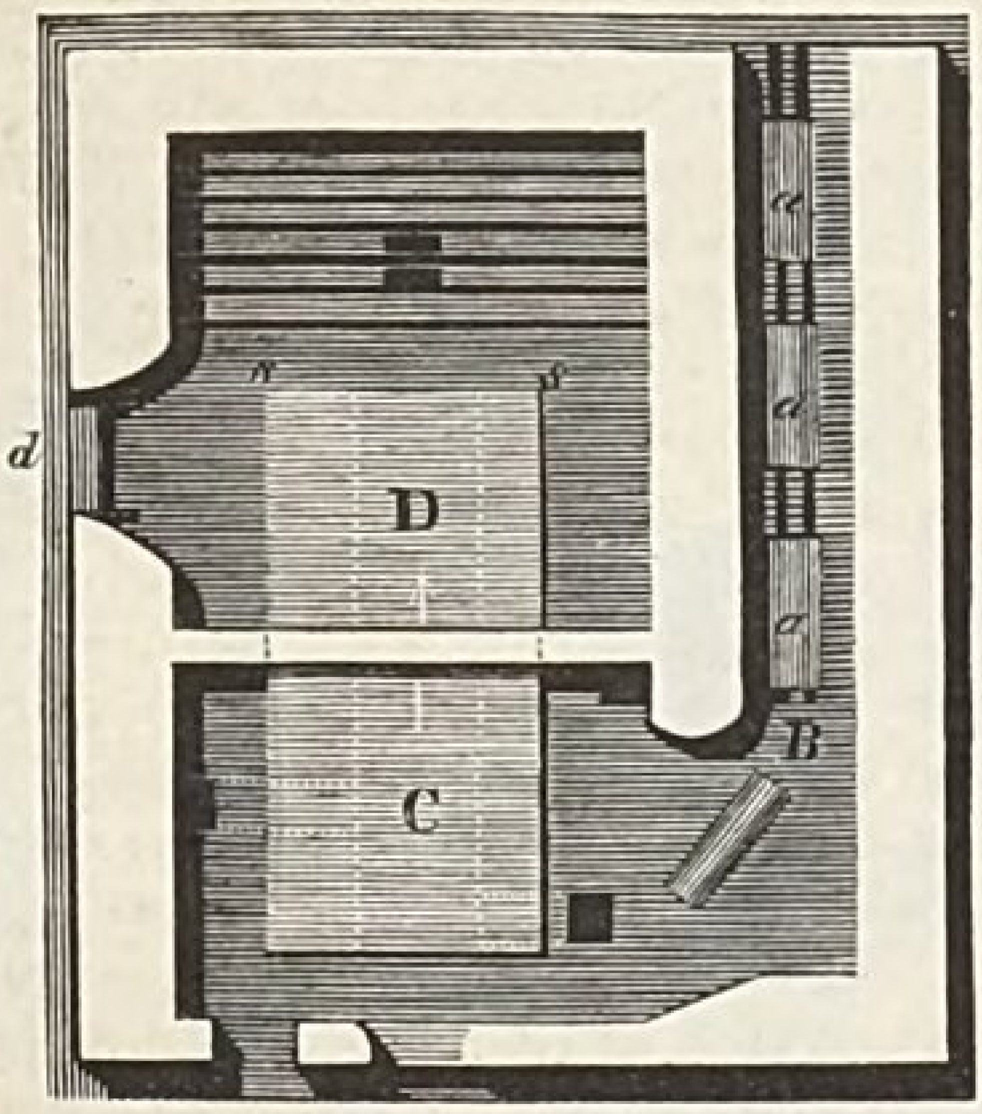
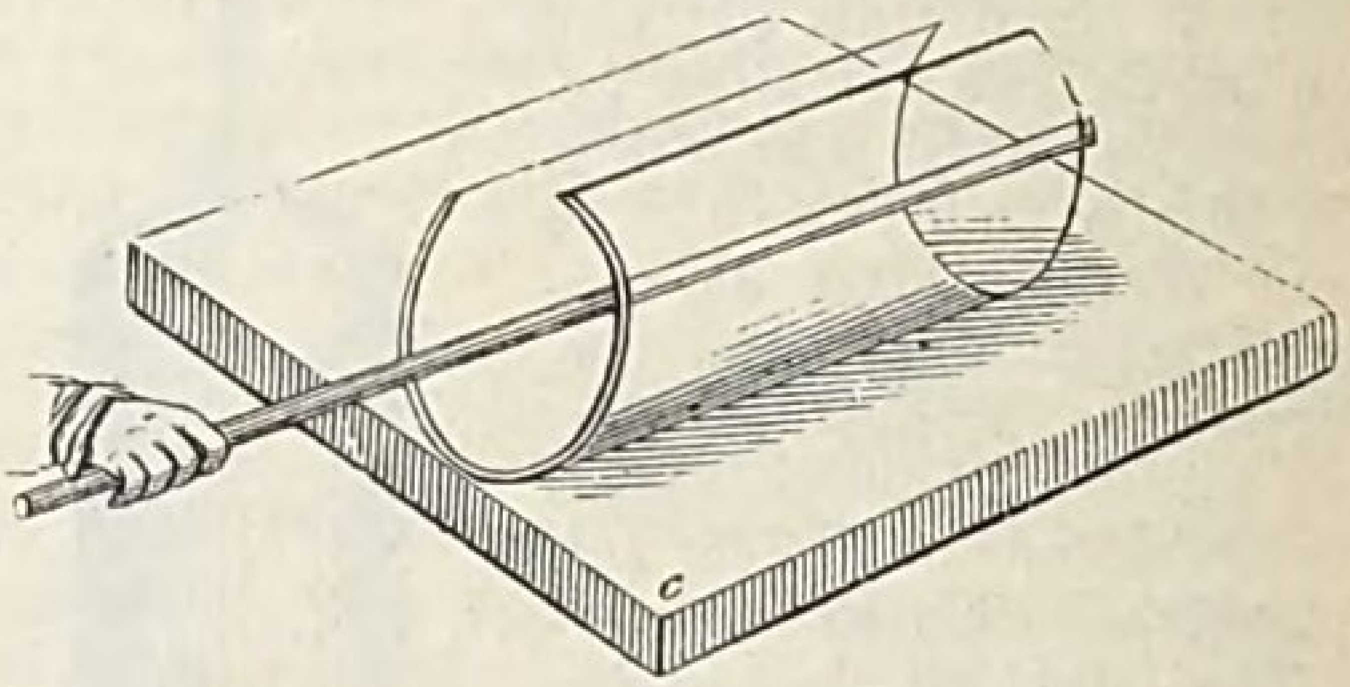


Fig. 201.



geebnet. Der Arbeiter schiebt nun die Tafel auf der Fortsetzung des Strecksteines in den Kühlofen, wo sie bis zum Erstarren liegen bleibt. Ein anderer Arbeiter, der vor der Oeffnung *d* des Kühlofens steht, fasst mit einer Gabel die erkaltete Scheibe und stellt sie senkrecht. Sind an der Wand des Kühlofens 30 bis 40 Tafeln hinter einander aufgestellt, so schiebt der Arbeiter durch den Ofen einen eisernen Stab *s* ein, lehnt dann an diesem Stabe die Glastafeln auf u. s. w., bis der Ofen voll ist. Die Oeffnungen des Plätt- und Kühlofens werden nun zugestellt und der Ofen der allmäligen Abkühlung überlassen; nach 4 bis 5 Tagen werden die Scheiben aus dem Kühlofen entfernt, sortirt und verpackt.

Spiegelglas. Das Spiegelglas wird entweder geblasen oder gegossen. Die Fabrikation des geblasenen Spiegelglases hat grosse Aehnlichkeit mit der Verfertigung des Tafelglases und ist auf vielen Hütten mit dieser verbunden. Die Materialien sind zum grössten Theile dieselben, welche zum feinen weissen Glase angewendet werden; nur müssen sie reiner sein und bedürfen daher einer sorgfältigeren Vorbereitung und Reinigung. Das Blasen des Spiegelglases wird mit denselben Werkzeugen ausgeführt, wie das Blasen des Tafelglases. Die erhaltenen Glaswalzen werden endlich auch aufgesprengt, im Streckofen gestreckt und im Kühlofen abgekühlt. Das Gewicht der Glasmasse, die der Bläser mit der Pfeife aufnimmt, beträgt 22 Kilogrm., woraus eine Tafel von 1,5 Meter Länge und 1 bis 1,1 Meter Breite bei 1 bis 1,1 Centimeter Dicke erhalten wird. Die Umwandelung der Glastafeln in Spiegel durch die Belegung geschieht genau so wie bei den gegossenen Spiegeln. Die zu gegossenem Spiegelglas[1]) angewendete Glassorte ist ein aus den reinsten Materialien dargestelltes

1) Deutschland hat Spiegelglasfabriken in Freden (Prov. Hannover), Ober-Salzbrunn bei Waldenburg in Oberschlesien, und endlich zu Gelsenkirchen in Westfalen. Die grösste Spiegelglasfabrik in Frankreich ist die der Gesellschaft St. Gobain, deren Werke in St. Gobain, Chauny,

bleifreies Natriumcalciumglas. Das Kaliumcalciumglas ist zwar dem mit Soda geschmolzenen bei weitem überlegen, sowohl was Farblosigkeit, als Glanz betrifft; man würde aber die Vorzüge eines solchen Glases mit einem zu hohen Preise bezahlen müssen. In Deutschland, England und Belgien sind die Rohmaterialien des gegossenen Spiegelglases: Sand, Kalkstein, Soda und Glaubersalz.

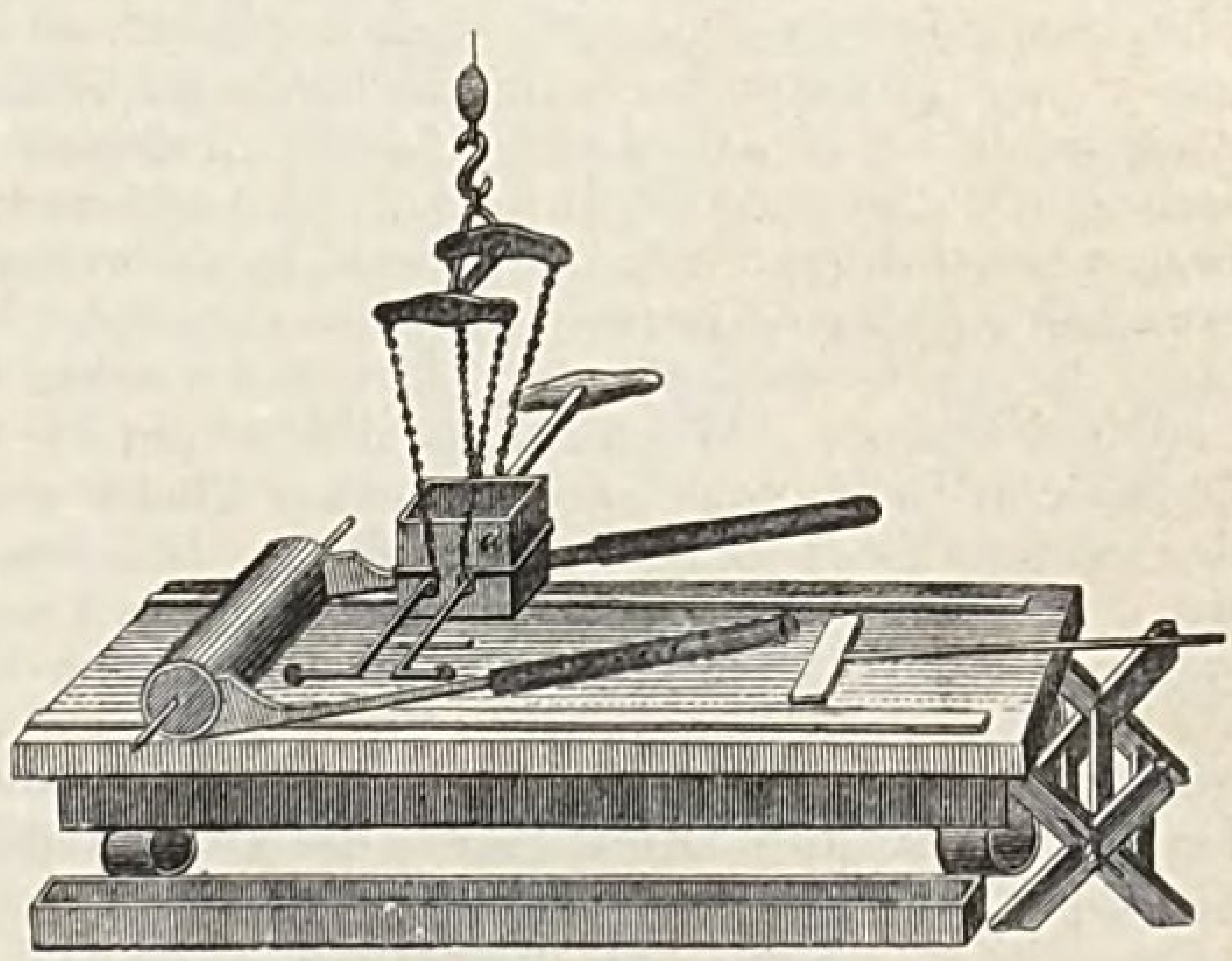
Folgende Beschreibung der gegossenen Spiegel gründet sich vorzugsweise auf die Einrichtung und das Verfahren, das man in St. Gobain und Ravenhead anwendet.

Das Einschmelzen und Läutern der Glasmasse.

Die Schmelzhäfen und Läuterungswannen sind von sehr verschiedener Gestalt und Grösse. Die ersteren sind abgestutzte Kegel von kreisförmigem Querschnitte, oben in eine Kuppel oder Haube abgerundet. Die Haube oder Kuppel, eine kugelartige, mit dem Hafen aus einem Stück bestehende Wölbung hat drei grosse fensterartige Einschnitte an ihrer Basis, die in einem Bogen von 120° von einander abstehen. Die Läuterungswannen sind weit kleiner und niedriger und bilden viereckige Kästen und Falzen zum Eingriff der Tiegelzangen. Die Schmelzhäfen und die Läuterungswannen stehen nicht nebeneinander in demselben Ofen, sondern es sind für beide Zwecke verschiedene Oefen vorhanden. Die Wannen sind offen und fassen genau die zu einem Spiegel erforderliche Glasmasse. Weil sie zum Zweck des Giessens zweimal täglich aus dem Ofen genommen werden müssen, so befindet sich unter dem Arbeitsloch des Ofens ein Aufbrechloch von dem Umfang der Wanne, das bis auf die Hüttensohle, also auch inwendig bis auf die Bank niedergeht. Nachdem der Glassatz geschmolzen ist, wozu 16 bis 18 Stunden erforderlich sind, wird die Masse aus den Häfen in die Läuterungswannen geschöpft. Man bedient sich dazu grosser kupferner Löffel, die an einem langen Stiele befestigt sind und drei Mann zur Bedienung brauchen. Die Läuterungszeit beträgt etwa 6 Stunden, so dass man in Ravenhead, wo ein doppeltes Schmelz-, Läuter- und Giesssystem befolgt wird, täglich zweimal, Morgens und Abends, giessen kann. Während des Läuterns verschwinden die durch das Herausschöpfen in der Masse erzeugten Blasen und der Natronüberschuss verflüchtigt sich. Nachdem die Schmelzung und Läuterung vorüber ist, untersucht man, ob das Glas die erforderliche Beschaffenheit habe, um gegossen werden zu können. Zu diesem Behufe bringt man das Ende eines eisernen Stabes in den Tiegel und zieht die Probe; die herausgenommene Masse bildet durch ihr eigenes Gewicht einen Faden, wobei sie die Gestalt einer Birne annimmt; hieraus lässt sich abnehmen, dass die Masse die zum Giessen erforderliche Zähflüssigkeit erlangt habe. Ist dies der Fall, so wird die Wanne mittels Krahnvorrichtungen aus dem Ofen gehoben und schwebend nach dem Giesstische befördert, welcher mit Rädern unterstützt, auf Eisenbahnschienen läuft, welche parallel mit den Beschickungsöffnungen der Kühl- oder Temperöfen gelagert sind. Die Form, auf welcher die Glastafeln gegossen werden, ist eine massive Metallplatte (Fig. 202).

Das Giessen und Kühlen.

Fig. 202.



In den französischen Spiegelgiessereien sind die Platten aus einem Stücke von Kupfer oder Bronze, völlig eben und polirt, 4 Meter lang, 2,25 Meter breit, 12 bis 18 Centimeter dick, damit sie sich durch die Hitze nicht werfen (in St. Gobain hat man eine solche Tafel, welche 25000 Kilogrm. wiegt, und 100000 Franken gekostet hat). In Freden und in England ist die Giessplatte von Gusseisen 25 Centimeter stark, auf der Hobelmaschine geebnet und gross genug, dass man Spiegelplatten von 5 Meter Länge und gegen 2,8 Meter Breite darauf giessen kann. Da die Glasmasse auf die Platte ausgegossen und auf derselben durch eine starke und schwere, ebenfalls bronzene oder gusseiserne Walze gestreckt wird, so würde sie, wenn die Platte kalt wäre, erstarren und sich dieser Behandlung nicht unterziehen lassen. Es ist daher erforderlich, die Platte zu erwärmen; die Giessplatte steht gewöhnlich 0,8 Meter höher als die Hüttensohle. Die Dicke

Ciry und Monluçon in Frankreich, Aachen, Stolberg und Waldhof bei Mannheim in Deutschland liegen. England hat Werke in St. Helens und an der Themse. Belgien die von Floreffe und Ste. Marie d'Oignies.

des Spiegels wird durch kupferne Leisten oder Stäbe bestimmt, welche so lang als die Tafel sind. Ihre Dicke beträgt wenigstens 8 Millimeter und nimmt mit dem Umfang des Spiegels zu. Diese Leisten werden unmittelbar vor dem Giessen auf die Tafel gelegt und weiter oder enger gestellt, je nachdem ein grösserer oder kleinerer Spiegel gegossen werden soll. Die zur Ausbreitung der Glasmasse auf der Platte dienende Walze ist von Bronze oder Gusseisen, hohl oder massiv, genau abgedreht. So lange sie nicht in Thätigkeit ist, ruht sie auf einem besondern Gestell von gleicher Höhe mit der Platte und wird gegen diese angedrückt. Der zum Handhaben der glühenden Wanne erforderliche Kran ist auf Rollen beweglich und lässt sich vor jedem einzelnen Kühlofen an der geeigneten Stelle mittels in die Mauer eingelassener Ringe und Haken befestigen. Zur Bedienung der Giessplatte, der Wanne und des Kran, mit einem Wort, zu einem Guss gehören 15 Mann.

Nachdem die Vorstellthür des Schmelzofens hinweggenommen, wird die Wanne mit Zangen von der Bank losgemacht und gelüftet, während ein Arbeiter eine grosse Wagenschaufel darunter schiebt. Die auf der Schaufel freistehende, weissglühende Wanne wird nach dem Giesstisch gefahren. Hier wird die Platte abgefegt, die Glasmasse in der Wanne abgerahmt, letztere ringsum abgeputzt und nach einigen Pendelschwingungen umgekippt und der schon ziemlich dickflüssige Inhalt dicht vor die Walze entleert, welche sich in demselben Augenblick in Bewegung setzt. Ehe das Glas erkaltet, wird die zuletzt gebildete Kante der Glastafel über ein als Lineal aufgelegtes Stück Quadrateisen 5 bis 6 Centimeter hoch aufgebogen. Dieser aufgebogene Rand (Randleiste) dient als Stützpunkt für ein Eisen, durch welches die unterdessen erstarrte Glastafel in den Kühlofen geschoben wird. Da der Giesstisch unmittelbar vor dem Guss vor das Mundloch des betreffenden Kühlofens gefahren worden war, so stösst die Glasplatte dicht an und bildet eine Art Fortsetzung der mit feinem Sand bestreuten Ofensohle; die fertige Glasplatte kann demnach bequem und ohne dass ein Verbiegen zu befürchten wäre, in den Ofen geschoben werden. Unterdessen zieht man eine andere Wanne aus dem Schmelzofen, welche in dem Augenblicke bei dem Giesstische ankommt, wo die erste Glasplatte in den Kühlofen gebracht wird. Jeder Kühlofen hat zwei Feuerungen und fasst drei Glastafeln; er muss genau bis auf die Temperatur der eben gegossenen Platte vorgeheizt sein. Sobald die drei Platten in dem Ofen sich befinden, verstopft man sorgfältig alle Oeffnungen und überlässt das Glas einige Tage lang der freiwilligen Abkühlung. Die erkaltete Glasplatte kommt aus dem Kühlofen in das Beschneidezimmer auf einen mit Tuch beschlagenen Tisch, auf welchem sofort mit Lineal und Diamant die unregelmässigen Ränder abgenommen werden. Die Risse und Sprünge an der Oberfläche, die Bläschen und die eingeschlossenen Sandkörner werden mit Röthel oder Kreide bezeichnet und darnach nach Maassgabe der Reinheit der Fläche, Tafeln von der sich ergebenden Grösse geschnitten.

Das Schleifen. Die beschnittenen Glastafeln sind zwar auf der unteren Seite, welche die Giessplatte berührt hatte, ziemlich eben und glatt, die obere mit der Walze behandelte Seite zeigt dagegen immer Wellen, weshalb die Tafeln an beiden Seiten geschliffen und polirt werden müssen. Zum Schleifen (Rauhschleifen) kittet man die Glastafel in Gyps auf eine hölzerne oder steinerne Platte (Schleifbank). Eine andere kleinere aber kittet man an einen mit Gewichten beschwerten Kasten. Letztere wird so auf erstere gelegt, dass die Flächen der Glasplatten sich berühren; man streut etwas geschlemmten Sand zwischen beide Flächen, tröpfelt Wasser auf und lässt die obere sich schleifend über der unteren in allen Richtungen durch Maschinenkraft hin- und herbewegen. Wenn der Schliff bis auf die tiefsten Stellen angegriffen hat und folglich die Oberfläche wenigstens im Rauhen zur Ebene geworden ist, muss die Glastafel zur Bearbeitung der zweiten Fläche umgedreht werden. Der Zweck des Klarschleifens oder Doucirens, der Oberfläche diejenige höchste Feinheit des Korns zu geben, ohne welche die Politur unmöglich wäre, erfordert so sorgfältige Verwendung der Kraft, dass man diese Operation vielfach durch Handarbeit ausführen lässt. Zum Poliren der klargeschliffenen Glastafeln wird wieder Maschinenkraft angewendet; es werden dabei sowohl die Spiegeltafeln als auch die Reibapparate bewegt und zwar in Richtungen, die aufeinander senkrecht sind. Den Reibapparaten ist eine ähnliche hin- und hergehende Bewegung in die Breite ertheilt worden: er besteht aus einem schmalen Trog, so lang als die Polirbank breit ist, der zur Aufnahme der den Druck regulirenden Gewichte bestimmt ist. An der unteren Fläche des Troges befinden sich Reibekissen von gepolstertem Leder, die um ihren Befestigungs- und Mittelpunkt drehbar sind. Man polirt mit Colcothar und etwas Wasser. Durch das Schleifen büssen die Glastafeln durchschnittlich die Hälfte ihrer Dicke, folglich auch die Hälfte ihres Gewichtes ein.

Belegen. Spiegelfabrikation. Nach dem Poliren werden diejenigen Glastafeln, die zu Spiegeln bestimmt sind, mit Beleg, d. h. mit einem Zinnamalgam versehen, damit die Lichtstrahlen, welche zwar schon von der vorderen glatten Fläche des Glases zum Theil zurückgeworfen werden, eine möglichst vollständige Reflexion erleiden. Das in der Spiegelbelegung angewendete Quecksilber muss in dem Zustand der grössten Reinheit sein. Das Zinn wird in Gestalt von Zinnfolie verwendet; sie muss aus dem feinsten Zinn geschlagen sein und ihre

Farbe der des polirten Silbers nahe kommen, sie muss durchaus ganz sein[1]). Die Arbeit des Belegens ist an sich einfach, erfordert aber Vorsicht, Uebung und Reinlichkeit. Der Beleger legt die zu belegende Glastafel auf den mit Tuch beschlagenen Putztisch und nimmt mit einem Flanelllappen und Holzasche allen Schmutz und alles Fett hinweg. Hierauf wird die Tafel mit einem leinenen Lappen abgewischt, auf die andere Seite gekehrt und diese auf die nämliche Weise gereinigt; die zu belegende Seite bleibt nach oben gekehrt auf dem Putztische liegen, während der Beleger den Belegstein vorrichtet. Er entrollt eine Folie, schneidet sie so zu, dass sie über jeder Seite des Glases etwas vorsteht, überfährt sie mit einer Bürste nach allen Richtungen, so dass keine Falte wahrzunehmen ist und die Folie vollkommen auf dem Belegstein aufliegt. Darauf giesst er ein wenig Quecksilber darüber und reibt dasselbe mit einem Tuchbäuschchen über die ganze Folienfläche, wovon diese wie polirt ist (das Anträuken). Man stellt den Belegstein vollkommen horizontal, giesst auf die Folie so viel Quecksilber, als sie durch Adhäsion tragen kann, ohne dass das Quecksilber über den Rand fliesst. Die Glastafel wird nunmehr, nachdem die trübe Haut des Metalls vom vorderen Rand entfernt worden, mit der einen Längenkante zwischen der Oberfläche des Quecksilbers und der Folie über einem Stück ausgespannten Zeug vorgeschoben, welches die letzten Staubtheilchen abwischt. Man rückt so langsam vor, indem man die Kante stets untergetaucht hält. Die Unreinheit der Quecksilberfläche ist auf diese Weise unschädlich gemacht. Mit dem Aufschieben schwimmt die Glasplatte auf dem überschüssigen Quecksilber, welches abgepresst werden muss. Ist die Glasplatte durch Gewichte belastet, so gibt man dem Belegstein eine ganz geringe Neigung. So bleibt die Glastafel ruhig wenigstens 24 Stunden liegen, damit die Belegung eine Festigkeit bekommt (sie trocknet). Nunmehr wird das Glas von dem Belegstein abgenommen und auf das Ablauf- oder Trockengerüst getragen; hier wieder auf Latten gelegt, mit der belegten Seite nach oben; ferner gibt man der Platte eine Neigung, die etwas grösser ist als jene, welche sie auf dem Steine hatte. Die Neigung wird immer mehr und mehr vergrössert, bis sie endlich in eine fast senkrechte Lage kommt. In dieser Lage bleiben die Gläser wenigstens 8 Tage bis 3 Wochen stehen. 40 Quadratdecimeter Spiegelglas erfordern 2,0 bis 2,5 Grm. Amalgam. Letzteres besteht ungefähr aus 23 Th. Zinn und 77 Th. Quecksilber.

Silberspiegel. Seit einer Reihe von Jahren hat man vielfach versucht, anstatt der Belegung der Spiegel mit Zinnamalgam eine Versilberung der Glastafeln anzuwenden. Man fertigt nach Liebig's Vorschlag eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber, welche in 200 Kubikcentimetern Wasser 10 Grm. geschmolzenes salpetersaures Silber enthält, setzt dazu nicht mehr Ammoniak als für eine klare Lösung nöthig ist und hernach 450 Kubikcentimeter einer Natronlauge von 1,035 spec. Gewicht. Den hierbei entstehenden Niederschlag löst man durch Zusatz von Ammoniak wieder auf, bringt das Volumen der Mischung auf 1450 Kubikcentim., fügt so viel von verdünnter Silberlösung hinzu, dass ein bleibender grauer Niederschlag entsteht und verdünnt zuletzt mit Wasser bis auf 1500 Kubikcentimeter. Diese Flüssigkeit mischt man kurz vor ihrer Anwendung mit $^1/_6$ bis $^1/_8$ ihres Volumens Milchzuckerlösung, welche auf 10 Th. Wasser 1 Th. Milchzucker enthält. Die zu versilbernde Glasplatte wird in dem mit der Versilberungsflüssigkeit gefüllten Gefäss in der Art schwebend befestigt, dass die Oberfläche des Glases die Flüssigkeit vollständig berührt und die Entfernung derselben vom Boden des Gefässes etwa reichlich 1,5 Centimeter beträgt. Die Reduction beginnt sofort, anfangs erscheint die Glastafel schwarz und wird bald darauf spiegelnd. Die Bestimmung der an einer Glasplatte niedergeschlagenen Silberschicht ergab 0,0049 Grm. auf 226 Quadratcentimeter, es erfordert also 1 Quadratmeter 2,210 Grm. Silber. Die versilberte Platte wird mit warmem destillirten Wasser gewaschen und an einem warmen Orte getrocknet. Einmal trocken, haftet die Belegung so fest, dass sie sich nur schwer abreiben, ja sogar mit feinem Polirroth und Sammet gut poliren lässt. Es ist zweckmässig, den fertigen Silberspiegel vor seiner Fassung mit einem Firniss zu überziehen oder besser noch galvanisch zu verkupfern. Löwe wendet zur Spiegelversilberung salpetersaures Silber, Stärkezucker und Kali, A. Martin Silbernitrat, Ammoniak, Kali, und durch Salpetersäure intervertirten Rohrzucker, Petitjean Silberoxyd, Ammoniak und Weinsäure an. Lenoir überzieht das Glas mit Silberamalgam, indem er das versilberte Glas mit einer verdünnten Lösung von Quecksilberkaliumcyanür übergiesst. Es wird dadurch ein Theil des Silbers wieder gelöst,

1) C. Stölzel in München fand in einigen Proben von Spiegelfolien, wie sie in Nürnberg-Fürth zur Anwendung kommen:

Zinn . . .	97,60	97,81	98,47
Kupfer . . .	2,16	1,23	0,38
Blei	0,04	0,76	0,84
Eisen . . .	0,11	0,10	0,12
	99,91	99,90	99,81

der Rest des Silbers aber bildet mit dem ausgeschiedenen Quecksilber ein Amalgam, welches weit weisser ist und am Glase weit stärker haftet, als das Silber selbst (J. 1876. 658).

Vergolden des Glases. Zum Vergolden des Glases dient nach Schwarzenbach eine verdünnte Lösung von Natriumaurat, die man mit einer gesättigten Lösung von Aethylen in Alkohol reducirt. Einfacher erhält man die Vergoldung durch Verwendung des zur keramischen Dekoration dienenden „Glanzgold".

Platinspiegel. Nach dem Vorschlage von Dodé wendet man Platin zum Ueberziehen von Spiegelglas behufs der Herstellung von sogenannten Platinspiegeln an. Die spiegelnde Metallfläche liegt ebenso wie bei dem Porzellan frei auf dem Glase, durch Einbrennen mit demselben untrennbar verbunden, und bedarf keiner schützenden Glastafel. Das Einbrennen ist eine leichte Arbeit: mit Lavendelöl zusammengeriebenes Platinchlorid wird mit einem Pinsel auf die Glastafel getragen und dieselbe nach dem Eintrocknen in einer Muffel gebrannt; hiermit ist der Spiegel fertig. Für die Wohlfeilheit derselben ist besonders der Umstand günstig, dass alle fehlerhaften Glastafeln dazu benutzt werden können, die bei der gewöhnlichen Fabrikation verworfen werden müssen, wenn sie sich nur auf der einen Seite schleifen und poliren lassen. Die hintere Seite kann beschaffen sein, wie sie will, und es kommt auch nichts darauf an, dass beide Glasflächen parallel sind. Die Dünne der Platinschicht bringt es übrigens mit sich, dass solche Platten, obwohl sie beim Daraufsehen einen guten Spiegel abgeben, doch gegen das Licht gehalten durchsichtig sind und man durch sie hindurchsehen kann, ohne selbst gesehen zu werden. In Paris macht man in Läden und Wohnungen von dem platinirten Glas bereits vielfach Gebrauch.

Hohlglas. Die Hohlglasfabrikation beschäftigt sich mit der Fabrikation aller Arten hohler Gefässe zum Aufbewahren von Flüssigkeiten. Sie verarbeitet entweder gewöhnliches grünes Glas (Buttelglas) das von hellerer oder dunklerer Farbe und mehr oder weniger rein ist, oder feines weisses Glas oder endlich Krystallglas. Aus gewöhnlichem grünen Glase werden ausser Medicingläsern, Retorten und Kolben auch Flaschen dargestellt. Da jedoch die Flaschen zu den gesuchtesten Glasgegenständen gehören, da sich ferner hierzu eine dunkle in dickeren Schichten fast undurchsichtige Glasart eignet, so wird die Fabrikation von Flaschen (Weinflaschen, Mineralwasserflaschen u. dgl.) häufig ganz allein und besonders betrieben. Die Verarbeitung von feinem weissen Glas liefert alle Arten von Trinkgläsern, Wasserflaschen, so wie Teller, Schalen, Vasen, Kronleuchter u. s. w. Aus Krystallglas werden dieselben Gegenstände wie aus dem weissen Glas hergestellt, nur in einem höhern Grade der Vollkommenheit. Letzterer Zweig der Glasfabrikation, in welchem das kunstgewerbliche Element bedeutend hervorragt, bildet die sogenannte Gobeleterie.

Der Glassatz für ordinäres Flaschenglas besteht aus Sand, Potasche oder Soda, Seifensiederasche, Holzasche, Glaubersalz, Kochsalz, Gaskalk, Kalk, Lehm, Schlacken, Basalt und anderen feldspathhaltigen Mineralien. Zu Medicinglas nimmt man die eisenfreieren Materialien, die noch reineren zum weissen Hohlglase. Wenn nun auch für die Herstellung des Flaschenglases keine so sorgfältige Auswahl der Materialien wie bei den feineren Glassorten erforderlich ist, so müssen diese doch wegen des nöthigen Widerstandes gegen den Druck bei moussirenden Flüssigkeiten und gegen den Angriff von Säuren passend ausgewählt, sehr gut geschmolzen, das Glas selbst mit Aufmerksamkeit verarbeitet und abgekühlt werden. Zur Herstellung von Bierseideln und ähnlichen weissen Hohlglasartikeln nimmt man in der Glashütte von J. Fahdt in Dresden (1873) folgenden Satz:

weisser Sand	500 Kil.
calcin. Soda (85 Proc.)	170 „
„ Potasche (90 bis 92 Proc.) .	12,5 „
dänische Kreide	57 „
Nickeloxyd	12 Grm.

Die Dauer der Schmelze beträgt 17 Stunden in Siemens' Gasofen.

Die in den Stockton Bottle Works, England, zur Verwendung kommende Mischung besteht, nach einer Mittheilung von G. Lunge, aus:

Sand	36 Th.
Thon	18
Kalk	24
Mergel	12
Flussschlamm	10

Die erzeugten bewährten Flaschen haben folgende Zusammensetzung (vgl. S. 383):

	I	II
Kieselsäure	60,91	61,20
Eisenoxyd	3,16	3,29
Thonerde	3,39	3,47
Kalk	22,61	22,76
Magnesia	6,07	5,73
Kali	1,10	1,06
Natron	2,51	2,39
	99,75	99,90

Die Einzelnheiten der Herstellung der verschiedenen Hohlglasgegenstände sind, nach der Verschiedenheit der Formen, die aus dem zähflüssigen Glase verfertigt werden sollen, höchst mannichfaltig und können hier nur in einzelnen Beispielen angegeben werden. Das Verfertigen der Wein- und Mineralwasserflaschen geschieht auf folgende Weise: Sobald die hinreichende Menge von Glas von der Pfeife aufgenommen worden ist, bringt der Bläser die Glasmasse auf den Marbel und wälzt ihren vorderen Theil darauf hin und her, bläst auch von Zeit zu Zeit in das Rohr, wobei darauf zu sehen ist, dass das Glas um die Höhlung herum überall gleiche Dicke enthalte und die Form *a* (Fig. 203) annehme. Nun kommt die Pfeife mit dem Glase in das Arbeitsloch zum Anwärmen, wobei dieselbe bald links, bald rechts gewendet wird, damit das Glas sich nicht auf die Seite neige; sobald es heiss genug ist, bringt der Fertigmacher die Pfeife in eine senkrechte Lage und bläst unter pendelartigem Schwingen Luft ein, wodurch der Bauch der ursprünglich birnförmigen Masse erweitert wird und nun die Gestalt *b* erhält. Darauf wird die Glasmasse in die hölzerne Form *c d* eingesenkt und kräftig geblasen; so wie das Glas durch das Blasen die Form immer mehr ausfüllt, zieht der Arbeiter auch die Pfeife mehr an sich, damit der Bouteillenhals seine Gestalt behält und sich allmählich in den Bauch der Flasche verliert. Darauf wird die Flasche der Form entnommen, die Pfeife wird einigemal hin und hergeschwenkt, damit der noch etwas flüssige Hals sich mehr in die Länge ziehe und die erforderliche Gestalt bekomme. Um dem Boden und der Mündung die gebräuchliche Form zu geben, wird abermals angewärmt, so dass nur der Boden glühend wird; während dieser Zeit erwärmt ein Gehülfe ein Eisen (das Nabeleisen), an dessen Spitze etwas Glasmasse befestigt ist. Unter gewissen Handgriffen drückt der Gehülfe sein Eisen auf den Mittelpunkt des Bodens gleichmässig einwärts (siehe *e*). Darauf wird die Pfeife von dem Halse abgesprengt, das abgesprengte Ende ins Feuer gebracht und mit dem Abstreifeblech der Rand der Flasche umgelegt. Um den Hals herum wird etwas Glasmasse befestigt. Während der Bläser eine neue Flasche beginnt, bringt der Gehülfe die fertige Flasche in den Kühlofen und trennt durch einen kurzen Schlag das Nabeleisen von der

Fig. 203.

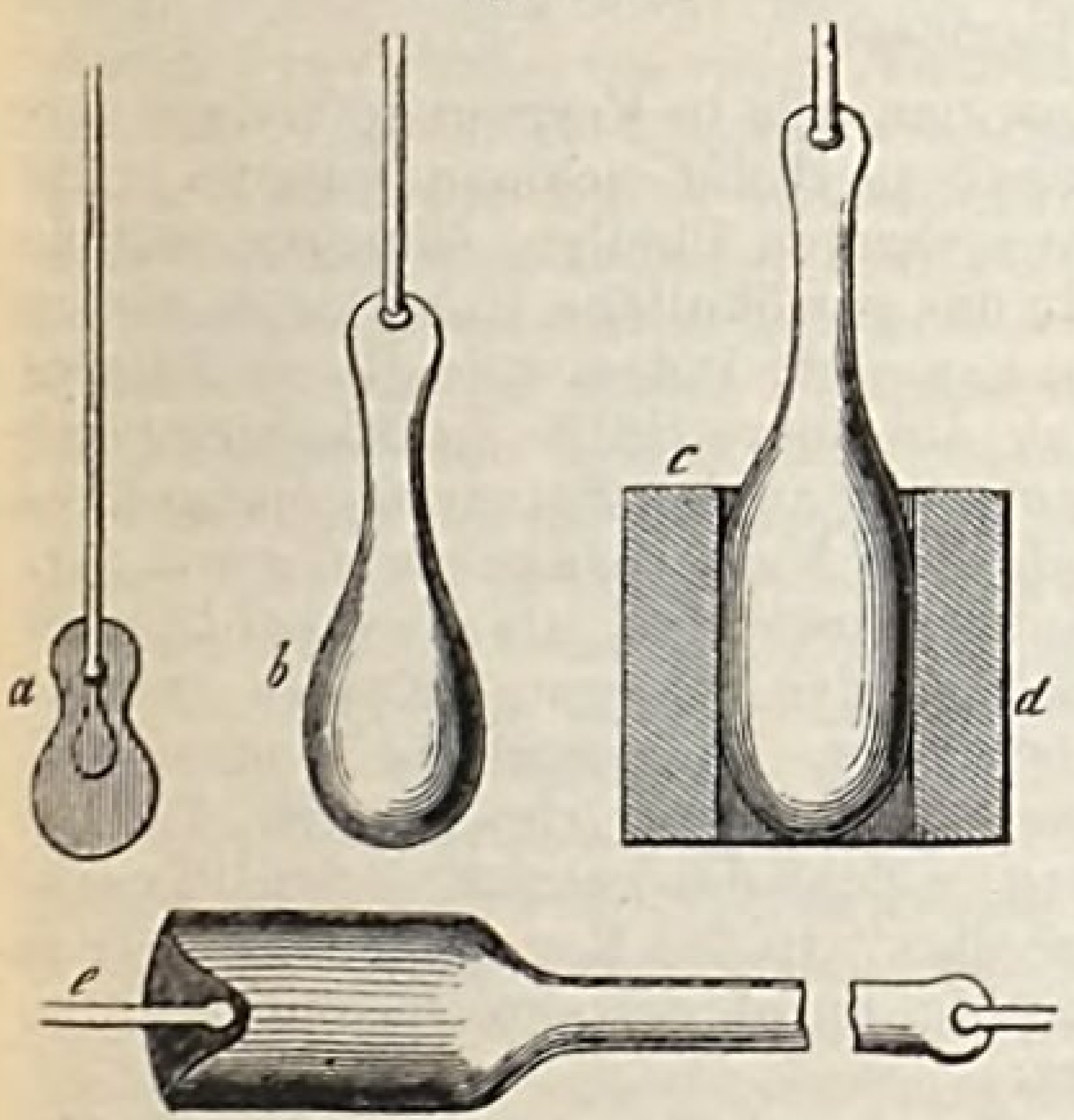


Fig. 204.

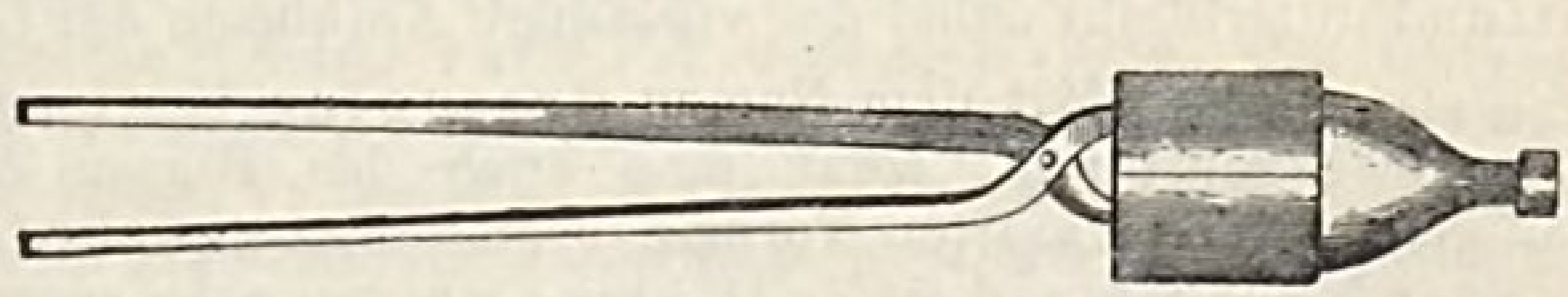
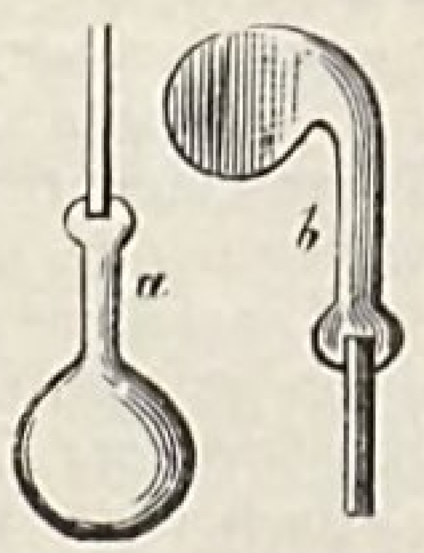


Fig. 205.



Flasche. In neuerer Zeit bedient man sich anstatt des Nabeleisens der Flaschenzange (Fig. 204) oder Klappform.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, auf welche Weise ein Kolben (ein Ballon) geblasen wird; wenn der Bläser während des Aufblasens den Kolben über seinen Kopf erhebt, so senkt sich der bauchige Theil auf der einen Seite und es bildet sich eine Retorte (siehe *a* und *b* Fig. 205).

Zur Herstellung der Bechergläser wird zunächst ein Glasballon mit möglichst dünnen Wänden (Fig. 206 *A*) geblasen, dieser dann an ein Nabeleisen geheftet und von der Pfeife abgesprengt. Das abgesprengte Ende wird angewärmt, mit der Scheere abgeschnitten (Fig. 206 *B*), ausgeweitet und umgebogen (*C*). Diese Art Bechergläser haben unten eine scharfkantig abgesprengte Glasstelle, von welcher aus das Glas bei Temperaturwechsel leicht springt. Man pflegt deshalb gegenwärtig die Bechergläser in Formen mit geraden Wänden (Fig. 207 *a*) zu blasen und das Formen in Zangen (*b* und *c*) zu vollenden. Um Glasröhren herzustellen, wird zuerst ein kleiner Ballon geblasen, an welchen ein Gehülfe auf der der Pfeifenmündung entgegengesetzten Seite sein Hefteisen anheftet, und sich, rückwärts schreitend, möglichst schnell entfernt. Bei einigermaassen starken Röhren muss der Bläser während des Ausziehens fortwährend Luft einblasen und die Pfeife und folglich auch das Glas rotiren lassen. Das Ausziehen hört auf, wenn die Röhre die gehörige Dicke hat, sie zeigt dann folgende Gestalt (Fig. 208). Die fertige Röhre wird, um die Krümmung derselben auszugleichen, auf den Boden gelegt und nach dem Erkalten

Fig. 206.

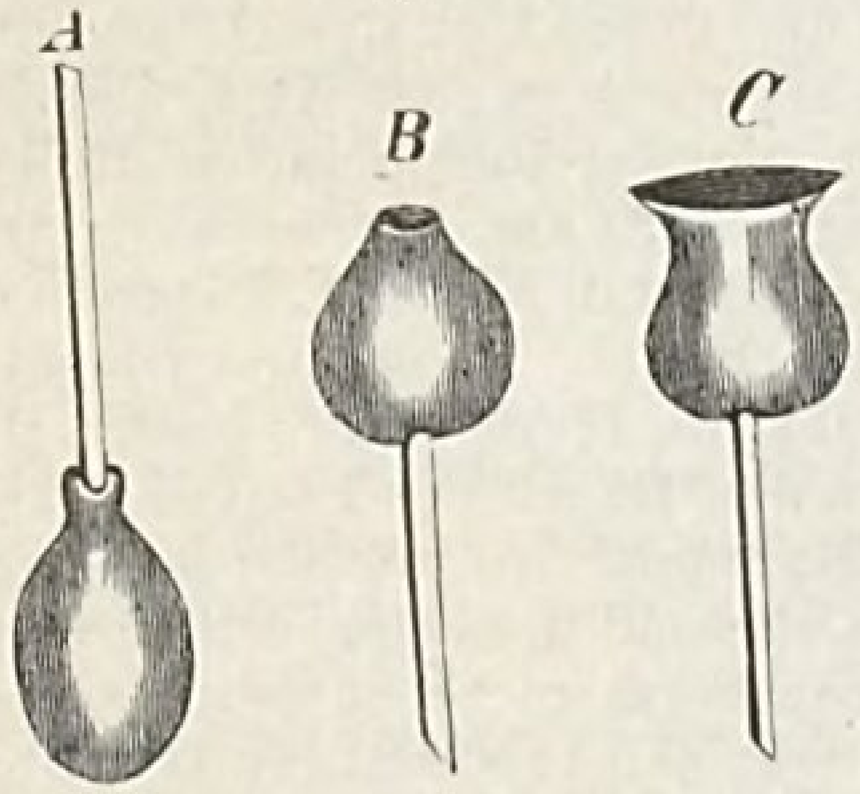


Fig. 207.

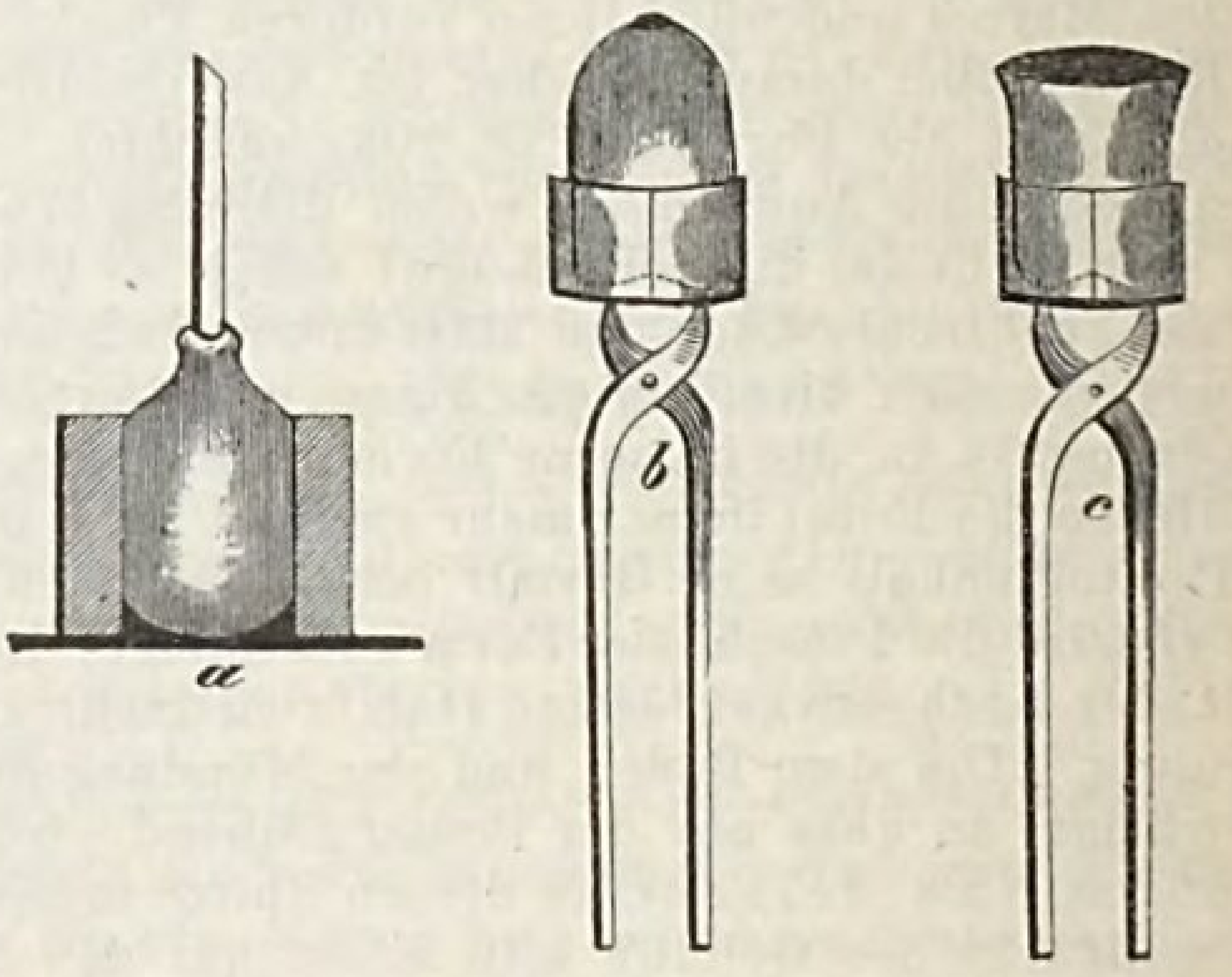


Fig. 208.



in 1,3 bis 1,6 Meter lange Stücke geschnitten. Glasstäbe werden auf dieselbe Weise hergestellt, und unterbleibt dabei das vorläufige Aufblasen der Glasmasse.

Pressglas. Mit dem Namen Pressglas bezeichnet man alle in Formen gefertigte verzierte Glasgegenstände, wenn man auch das Blasen dabei zu Hülfe nehmen musste. Die messingenen und gravirten Formen bestehen aus zwei oder mehreren Theilen, Glasgegenstände mit enger Mündung und tiefer Höhlung werden ganz so wie das gewöhnliche Hohlglas in diesen Formen aufgeblasen. Schalenförmige Gegenstände werden gepresst, indem man die zähflüssige Glasmasse in die untere Hälfte der Form bringt und durch die obere Hälfte kräftig aufpresst, wobei die überflüssige Glasmasse durch besondere Oeffnungen oder an den Seiten herausgepresst wird. Auf ähnliche Art stellt man massives gepresstes Glas wie Messerbänkchen u. s. w. dar. Die durch Pressen hervorgebrachten Verzierungen sind häufig kunstvoller, als die geschliffenen und weit billiger herzustellen, es mangelt ihnen aber die Schärfe der Ecken und Kanten, so wie die der geschliffenen Waare eigenthümliche spiegelnde Oberfläche. Man sucht in neuerer Zeit diese Fehler dadurch zu vermeiden, dass man anstatt der rautenförmig gravirten Formen, die den sogenannten Brillantschliff nachahmen sollten, Formen benutzt, welche den geschälten Schliff nachahmen, wodurch die Gläser gestreifte und glatte Flächen erhalten. In der Regel kommt das Glas schon aus der Form mit glänzender Oberfläche, die, wenn nöthig, durch geringe Nachhülfe durch Schleifen oder Poliren ihre höchste Vollkommenheit erlangt.

Zu Pressglas nimmt man meist einen bleihaltigen Satz (nach Benrath) z. B. ein Gemenge von 300 Sand, 110 Mennige, 10, Kreide 70 Soda, 60 Potasche.

Hartglas. Hartglas. Die Erfindung des Hartglases (auch Vulkanglas genannt) durch de la Bastie (1875) hat wie wenige andere Erfindungen das grösste Aufsehen erregt. Jetzt nach einem Verlaufe von 10 Jahren nimmt sich die Sache anders aus. Die ungemessenen Erwartungen haben sich nicht erfüllt, das Hartglas ist

nicht im Stande gewesen, das gewöhnliche Glas in seiner Bedeutung einzuschränken. Das Härteverfahren besteht im Wesentlichen in einer schnellen gleichmässigen Abkühlung des im Erweichungszustande befindlichen, bereits fertig verblasenen und geformten Glases. Durch dieselbe wird dem letzteren eine solche physikalische Beschaffenheit ertheilt, dass es besser als gewöhnliches, langsam gekühltes Glas im Stande ist, äusseren Angriffen, wie Stoss, Schlag u. dgl. zu widerstehen. Ausser den von de la Bastie benutzten Fettbädern verdient besondere Beachtung das von Fr. Siemens bereits praktisch ausgeführte Verfahren der Härtung mit festen kalten Gegenständen, z. B. Thonplatten u. s. w.

Wesen der Glashärtung. Die zu härtenden Gläser werden, nachdem sie bis zur Erweichung erhitzt sind, einer plötzlichen Abkühlung „Abschreckung" unterworfen. Dieser Zweck lässt sich in der verschiedensten Weise und mit den verschiedensten kühlen Mitteln erreichen. Der Vorgang an sich ist durchaus physikalischer Natur, das Glas wird in seiner chemischen Constitution nicht verändert. Als Folge der schnellen Ueberwindung des Erweichungszustandes tritt ein Zustand der molekularen Spannung im Glase ein, der seinerseits dem Hartglase seine specifischen Eigenschaften ertheilt. Die Eigenschaften des zu härtenden Glases sind für den Erfolg der Härtung von grosser Bedeutung. Es muss gut verschmolzen und geläutert sein und darf weder unverschmolzene Quarzkörner, noch Glasgalle enthalten; Gegenstände aus streifigem oder schlecht geläutertem Glas zerspringen im Härtebad fast durchweg. Je mehr ein Glas den amorphen Charakter hat, je weniger es zur Krystallisation geneigt ist, um so besser lässt es sich härten, ganz besonders z. B. der Bleikrystall. Die chemische Zusammensetzung eines Glases ist in Bezug auf die Härtungsfähigkeit insofern von Wichtigkeit, als dadurch die physikalischen Eigenschaften zum grossen Theil bedingt werden, so z. B. die Schmelzbarkeit. Wie bereits erwähnt, besteht der Härtungsprocess in der schnellen Ueberwindung eines bestimmten Erweichungszustandes innerhalb gewisser Grenzen. Bei schwer schmelzbaren Gläsern wird er höher liegen, als bei leichter schmelzbaren, und nach ihm richtet sich wiederum die Temperatur der kühlenden Bäder. Ausserdem ist die chemische Zusammensetzung noch von Bedeutung, weil durch das Vorwalten basischer oder saurer Bestandtheile oder sonst im Glase nur schwer gelöster Körper die Neigung zum Entglasen befördert und damit der Härteprocess erschwert wird. Die äussere Form und die Wandstärke der Gefässe haben grossen Einfluss auf den Erfolg der Härtung. Stücke oder Gegenstände mit dicker Wandung sind in heisseren Bädern zu härten als solche mit dünner; bei ersteren darf die Abschreckung nicht eine so plötzliche sein, die Spannungszustände würden bei bedeutenderer Wandstärke zu gross werden; der Gegenstand zerreisst oder zerspringt im Bad. Die Temperatur, welche dem zu härtenden Gegenstande vor der Härtung ertheilt werden muss, ist die Erweichungstemperatur des Glases; entweder wird dasselbe direkt von der Pfeife oder nach abermaligem Anwärmen im Vorwärmofen ins Härtebad eingesenkt. Härtebäder und deren Verwendung machen den hauptsächlichsten Theil des Verfahrens aus. Im Anfang der Glashärtung war der Glaube verbreitet, die das Härtebad ausmachenden chemischen Verbindungen seien von entscheidender Bedeutung für dessen Verwendbarkeit. So sollten nach den ursprünglichen Angaben nur Gemische gewisser Fette zu Härtebädern geeignet sein, während chemisch einfache Substanzen ausgeschlossen wurden. Es ist nunmehr aber festgestellt, dass, abgesehen von der Zerstörbarkeit bei hoher Temperatur, nur die *physikalischen* Eigenschaften der Härtebäder für den Härteprocess selbst entscheidend sind. Die abkühlende Wirkung eines Härtebades hängt von dem specifischen Wärmeleitungsvermögen des das Bad bildenden Mittels ab. Ein und dasselbe Glas wird in verschiedenen Bädern gleich gut zu härten sein; nur muss je nach dem specifischen Leitungsvermögen die Temperatur derselben höher und niedriger sein. Schnell leitende Bäder verlangen höhere, langsamer leitende dagegen niedere Temperaturen, wenn die Abschreckung des Glases in beiden eine gleiche sein soll. Die erste Gruppe der für Härtebäder geeigneten Substanzen umfasst die Flüssigkeiten oder solche feste Körper, welche bei den Härtetemperaturen sich im geschmolzenen Zustande befinden, so Gemische von Fetten, Oelen, Glycerin, Paraffin, Kohlenwasserstoffen, concentrirten Salzlösungen und leichtflüssige Metalllegirungen. Ausgeschlossen ist reines Wasser. Gläser, welche bei 70° im Fettbad gehärtet werden, zerspringen in Wasserbädern von dieser Temperatur, da die Wärmeleitung derselben zu gross, der in der Zeiteinheit vom glühenden Glas durchlaufene Temperaturunterschied und die dadurch hervorgerufene Spannung zu stark für die innere Festigkeit des Glases ist. Würde sich Wasser von 120 bis 170° zur Härtung benutzen lassen, so dürfte Wasser allein brauchbare Resultate liefern; es gelingt dies auch insofern, als zum Härten bereits mit Erfolg benutzte concentrirte Salzlösungen auf obiges hinauslaufen. Am besten haben sich die aus Fetten oder fettartigen Substanzen hergestellten Bäder bewährt; auch Oel ist ganz vorzüglich geeignet und ist dessen Verwendung nur durch die Schwierigkeit, welche die Reinigung der in Oel gehärteten Gegenstände mit sich

bringt, eingeschränkt. Sind hohe Temperaturen zum Härten erforderlich, so eignen sich Gemische von Oel und Fett am besten, z. B. 3 Th. Leinöl und 1 Th. Fett. Keinem Fettbade darf die geringste Menge Wasser anhaften; eine Spur des letzteren macht das Bad für einige Zeit unbrauchbar. Nur durch tagelanges Erwärmen auf 150 bis 170° werden nach de la Bastie die geringsten Wassermengen entfernt. Im Allgemeinen ist ein Fettbad um so besser, je älter es ist. Der praktischen Verwendbarkeit der Fettbäder steht neben dem hohen Preis des Materials die Entzündlichkeit und damit die Feuergefährlichkeit entgegen, wenngleich diese durch entsprechende Einrichtungen zu vermeiden oder doch erheblich zu vermindern ist; ausserdem bleibt die Temperatur der Fettbäder kaum gleich; durch die hineinfallenden glühenden Gegenstände steigt sie fort und fort; eine Hauptbedingung der erfolgreichen Härtung wird damit erschwert. Durch sehr grosse, voluminöse oder auch eine Reihe kleinerer Bäder kann dieser Uebelstand vermieden werden. Neben den Flüssigkeiten haben die gas- oder dampfförmigen Stoffe zur Glashärtung Verwendung gefunden, die ersteren wohl nur unbewusst, z. B. beim Glasspinnen; die hohe Biegsamkeit der Glasfäden lässt sich vielleicht zum Theil mit auf die kühlende, härtende Wirkung der Luft zurückführen. Für grössere oder dickere Gegenstände reicht dagegen die abkühlende Wirkung der gasförmigen Substanzen nicht aus, da ihr specifisches Wärmeleitungsvermögen nur ein sehr kleines ist. Das Leitungsvermögen der Dämpfe ist etwa dreimal so gross als das der Gase. Der hauptsächlich in Betracht kommende Wasserdampf hat mit den Fettbädern die Eigenthümlichkeit gemein, bei verschieden hoher Temperatur verwendbar zu sein; das Bad hat ausserdem immer dieselbe Temperatur — ein wesentlicher Vorzug vor den Fettbädern. Die kühlende Wirkung des Wasserdampfbades auf das glühende Glas lässt sich, abgesehen von der höheren oder niederen Temperatur, noch dadurch regeln, dass er als überhitzter, gesättigter oder übersättigter Wasserdampf verwendet wird. Uebersättigter Wasserdampf enthält bereits condensirtes Wasser in höchst feiner Vertheilung; es wird am kräftigsten kühlend wirken, da nicht nur der Dampf als solcher kühlt, sondern auch eine bedeutende Menge der Wärme des zu härtenden Glases durch die Vergasung des im flüssigen Zustande vorhandenen Wassers gebunden wird. Ein weiterer Vortheil der Dampfbäder den Fettbädern gegenüber besteht in der Schnelligkeit, mit welcher der Dampf die Gegenstände umgibt, sich den Flächen anschmiegt, selbst Höhlungen ausfüllt. Mit grosser Billigkeit vereinen die Dampfbäder eine grosse Gefahrlosigkeit. Ein weiterer Vortheil der Härtung im Dampfstrahl soll noch darin liegen, dass das Glas keinen matten Schein zeigt, wie dies dem in Fett gehärteten (vielleicht durch den nachherigen Reinigungsprocess entstehend) nachgesagt wird. Praktische Anwendung hat dieses Verfahren übrigens noch nicht gefunden. Die dritte Gruppe der zum Kühlen benutzten Mittel umfasst die festen Körper. Pulverförmige Substanzen schmiegen sich den Glasgegenständen wie die Flüssigkeiten an, sie wirken wie diese; auch bei ihnen liegt es durch geeignete Wahl in der Hand des Fabrikanten, schneller oder langsam zu kühlen. Beim Härten mit festen Körpern tritt zu dem Härteprocess noch die Formgebung hinzu. In den flüssigen Bädern verlieren die erweichten Gegenstände leicht ihre Form, besonders die Platten verbiegen sich; dagegen wird beim Siemens'schen Presshartglas nicht nur die Form erhalten, sondern auch beim Process innerhalb gewisser Grenzen nach Belieben gegeben.

Die Eigenschaften des Hartglases sind zurückzuführen auf den Zustand der Spannung, in welcher sich die einzelnen Glastheilchen befinden, eine Lagerung der Moleküle, die sich als Elasticität, Festigkeit und Härte kundgibt. Die Elasticität des Hartglases ist beträchtlich; beim Härteprocess erheblich gebogene Platten konnten nach Luynes ohne zu zerbrechen, durch darauf gestellte Gewichte geebnet werden; nach Aufhebung des Druckes nahm die Glasplatte ihre ursprüngliche Form wieder an. Besonders stark tritt diese Eigenthümlichkeit bei sehr plötzlich abgekühltem Glas hervor, so bei den durch Eingiessen von geschmolzenem Glas in kaltes Wasser entstehenden Glaslocken. Diese mehrere Millimeter starken, hin und her gebogenen Glasfäden lassen sich um ein Drittel ihrer Länge ausdehnen, ohne zu zerreissen; erst bei erheblicher Kraftanstrengung werden sie getheilt und fahren dann zu höchst kleinen Theilen auseinander. Gläser, Glasschalen und Glasteller können aus beträchtlicher Höhe auf den Boden fallen, ohne zu zerbrechen. Die beachtenswerthesten, weil in etwas vergleichbaren Versuche sind mit Glasplatten angestellt, auf die man Gewichtsstücken aus wechselnden Höhen fallen liess, um zu bestimmen, bei welcher Fallhöhe des Gewichtes sie zerbrachen. Eine Hartglasplatte von 16 Centim. Länge, 12 Centim. Breite und 5 Millim. Dicke ertrug nach Luynes den Fall eines Gewichtes von 200 Grm. aus einer Höhe von 4 Meter. Eine gleiche Platte von gewöhnlichem Glase zerbrach bei 100 Grm. und einer Fallhöhe von 30 bis 40 Centim. Eine andere Hartglasplatte, 25 Centim. lang, 16 Centim. breit und 6 bis 7 Millim. dick, zerbrach erst bei einem aus der Höhe von 2 Meter darauf fallenden Gewicht von 500 Grm. Die entsprechende nicht gehärtete Platte zerbrach bei 100 Grm. und 30 bis 40 Centim. Fallhöhe. In gleicher Weise widersteht das Hartglas dem Zug und Druck. Um Platten aus Hartglas durch Belastung zu zerbrechen, war etwa das 4fache des Gewichtes, welches gleiche, nicht gehärtete Platten erfordern, nöthig.

Gehärtete Lampencylinder sind selbst unter den ungünstigsten Bedingungen nicht zersprungen; gehärtete Becher konnten, nachdem sie ziemlich stark mit der Bunsen'schen Flamme erhitzt waren, mit Wasser besprengt werden, ohne zu zerreissen. Im Allgemeinen gleicht das gehärtete Glas dem langsam gekühlten darin, dass Gegenstände mit gleichmässiger Wandstärke am haltbarsten sind. Eine im Fettbade gehärtete, 20 Centim. lange und 3 bis 4 Centim. breite Platte wurde von Luynes auf glühenden Kohlen stark erhitzt und dann in kaltes Wasser getaucht, ohne zu zerbrechen.

Theorie der Glashärtung. In Folge einiger nicht richtig gemachter Beobachtungen hatte sich die Meinung verbreitet, das specifische Gewicht des gehärteten Glases sei grösser als das des langsam abgekühlten; das Glas würde damit sich dem Eisen anschliessen, das im geschmolzenen Zustande eine grössere Dichte als im festen besitzt. Daraus folgt, dass bei dem plötzlichen Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand das Glas an der Ausdehnung gehindert und damit specifisch dichter wurde — ein Vorgang, von dem die übrigen charakteristischen Eigenschaften des Hartglases abhängen sollten. Durch neuere Untersuchungen ist aber gerade das Gegentheil dargethan, das gehärtete Glas ist specifisch weniger dicht als das langsam abgekühlte, woraus hervorgeht, dass auch geschmolzenes Glas weniger dicht ist als festes. Es wird diese Thatsache noch in anderer Weise bestätigt. Das Glas enthält je nach der Schmelzdauer, Lauterkeit u. dgl. mehr oder weniger Luft oder andere Gase eingeschlossen. In den daraus gefertigten Gegenständen macht sich dieses Gas in Form von Kügelchen bemerklich, die in vielen Fällen, besonders bei Linsen, den Werth erheblich vermindern. Im gehärteten Glase treten diese Blasen mehr hervor als im gewöhnlichen, da dieselben, bei der hohen Erweichungstemperatur dem Mariotte'schen Gesetze folgend, einen grösseren Raum einnehmen als bei niederer und diesen bei der plötzlichen Abkühlung beibehalten. Die Folge der plötzlichen Erkaltung des Glases beim Härten und der dann stattfindenden langsameren Abkühlung des Inneren ist ein Zustand der Spannung zwischen den einzelnen Glastheilchen, je nach der Form des Gefässes gleichmässig oder weniger gleichmässig wirkend. Diese Spannung ertheilt dem Hartglas die Festigkeit, Elasticität u. s. f., ist aber auch die Ursache der explosionsartigen Zertrümmerung, wenn sie an einer Stelle plötzlich entlastet wird.

Verwendbarkeit des Hartglases. Wie gewöhnlich bei allem Neuen, so ganz besonders beim Hartglas verbreitete sich die Ansicht, es sei zu den verschiedensten Zwecken mit Erfolg zu benutzen; das gewöhnliche Glas, ja Porzellan und Steingut schienen überflüssig geworden zu sein. Ein Gegenstand von Hartglas wird um so widerstandsfähiger gegen äussere mechanische Angriffe sein, je grösser die Elasticität an der getroffenen Stelle ist. Dieselbe als eine Folge der vorhandenen molekularen Spannung ist bei richtiger Härtung wesentlich abhängig von Form und Dimension des gehärteten Gegenstandes. In einer Kugel ist die Elasticität am grössten, die Spannung am gleichmässigsten, die Kugelform steht am besten gegen Bruch. Eine Bestätigung dafür liegt in den Glasthränen vor, der kugelförmige Theil derselben lässt sich durch die stärksten Hammerschläge kaum zerschmettern. Den Kugeln schliessen sich Gegenstände mit mehr oder weniger gleichmässigen Dimensionen an, runde und eckige Platten, Becher und Schalen von gleichmässiger Wandung, dann Stücke mit verschiedener Wandstärke und unregelmässigen Formen. Hier ist der Spannungszustand an den verschiedenen Stellen ungleich; beim Stoss nehmen je nach der getroffenen Stelle mehr oder weniger Massentheilchen theil, die Elasticität wird daher an verschiedenen Stellen verschieden leicht überwunden werden können, wodurch dann der Bruch des ganzen Gegenstandes erfolgt. Bei allen Gegenständen mit hauptsächlich zwei Dimensionen, Platten, Becher, Schalen u. s. f., liegen diese schwächsten Punkte in den Kanten, und es sollte daher vermieden werden, Gegenstände zu härten, welche Angriffen in dieser Richtung ausgesetzt sind. Eine gehärtete Glasplatte z. B., welche den Fall bedeutender Gewichte verträgt, wenn dieselben in der Mitte aufschlagen, zerbricht leicht, wenn gegen ihre Kanten oder Ecken mit einem nicht zu breiten Instrumente ein Schlag geführt wird. Bei gewöhnlichem Glas bricht nur ein Theilchen, einige Splitter aus, das Gefäss oder dergl. wird durchaus nicht immer unbrauchbar, während das Hartglas vollständig zersprengt wird. Aus dem Grunde dürfte sich die Härtung nicht gerade für Gegenstände empfehlen, die Angriffen senkrecht zu ihren Kanten, also Bierflaschen, Gläser u. dergl., ausgesetzt sind, während Fensterscheiben oder Platten, da sie vorwiegend nur Angriffe gegen ihre Fläche erleiden und in dieser Richtung die grösste Widerstandsfähigkeit zeigen, am besten zur Härtung geeignet erscheinen müssen. Aus Obigem erklärt sich auch die vielfach beobachtete Thatsache, dass Gegenstände aus Hartglas, nachdem sie die erstaunlichsten Proben auf Widerstandsfähigkeit ausgehalten haben, bei geringfügigen Anlässen zerspringen. In vielen Fällen, in welchen gehärtete Gegenstände ohne nennenswerthe Ursache explodiren, lässt sich der Vorgang wohl auf ungenügende, falsche oder zu starke Härtung zurückführen. Der allgemeinen Anwendung des Hartglases steht dieses Verhalten um so mehr entgegen, als man nicht im Stande ist, vor dem Verkauf mit Sicherheit das Gute von dem Schlechten zu sichten. Die Härtung ist überall da zu vermeiden, wo für

einen Bruch auch nur geringe Wahrscheinlichkeit vorliegt; denn die Art dieses Bruches, das explosionsartige Auseinanderfahren vermindert den Werth des Hartglases hauptsächlich; es hat dies das anfänglich grosse Vertrauen des Publikums rasch in berechtigtes Misstrauen verwandelt. Für Laboratoriumsapparate ist das Hartglas durchaus ungeeignet, für Haushaltungszwecke mindestens bedenklich, so dass es thatsächlich wieder (1885) fast vollständig vom Markte verschwunden ist.

Bleikrystall. Unter Bleikrystall versteht man gegenwärtig allgemein bleihaltiges Kaliumglas. Früher bezeichnete man mit dem ersteren Namen das gemeine (böhmische) Kaliumcalciumglas, das auch jetzt noch zuweilen leichtes Krystallglas zum Unterschied von dem schweren bleihaltigen genannt wird.

Das bleihaltige Krystallglas wurde zuerst in England dargestellt. Seine Einführung steht in innigem Zusammenhange mit der Anwendung der Steinkohlen als Brennmaterial in den Glashütten (1635). Da man wahrnahm, dass der Steinkohlenrauch die reine Farbe des Glases beeinträchtigte, so bedeckte man die Schmelzhäfen mit einer Kuppel, wodurch sie die Gestalt einer kurzhalsigen Retorte erhielten. Wenn nun auch hierdurch der Zutritt des Rauches verhindert war, so ergab sich doch ein anderer Nachtheil, indem in den bedeckten Häfen nicht die hohe Temperatur erzielt werden konnte, die zum Schmelzen der Glasmasse erforderlich war. Man musste der Masse grössere Mengen von Alkali zusetzen, wodurch aber wieder die Qualität des Glases abnahm. Um ein allen Anforderungen entsprechendes Glas darzustellen, musste eine Substanz ausfindig gemacht werden, durch welche die Glasmasse leichter schmelzbar wurde, ohne dadurch, wie nach dem Zusatz von grösserer Menge von Potasche, ein an der Luft zerfliessliches und im Wasser lösliches Glas zu erhalten; eine derartige Substanz fand man auch in der That in dem Bleioxyd. Man erhielt durch die Anwendung von Bleioxyd ein schönes und glänzendes Glas, das gegenwärtig für alle Gegenstände, wo Farblosigkeit, Glanz neben starkem Lichtbrechungsvermögen verlangt werden, Anwendung findet. Als Glassatz für Krystallglas seien folgende Mischungen angeführt. In den Glashütten zu Edinburg und Leith wendet man folgenden Satz an:

vorher geschlämmter und gut gebrannter Sand . . .	300
Potasche	100
Mennige	150
Bleiglätte	50
kleine Menge Braunstein oder Arsenigsäure.	

Um das Glas flüssiger zu machen, wird etwas Salpeter zugesetzt, aber nicht in zu grosser Menge, weil sonst die Schmelzhäfen leiden. Wenn während des Glaschmelzens Alkali sich verflüchtigt, so rührt dies stets davon her, dass das Alkali in unrichtigem Verhältnisse und zwar im Ueberschusse angewendet wurde. Es ist daher im Allgemeinen anzurathen, zum Glassatze nur so viel Alkali zu bringen, als man in der Glasmasse zu behalten wünscht und nicht mehr. Dumas empfiehlt das Krystallglas aus 300 Sand, 200 Mennige und 95 oder 100 trockener Potasche zu schmelzen. Von der Voraussetzung ausgehend, dass beim Schmelzen kein Verlust stattfindet, sind die geeignetsten Mischungsverhältnisse folgende:

Kieselsäure	57,4	57
Bleioxyd	36,3	36
Kali	6,3	7
	100,0	100

Die Schmelzzeit dauert 12 bis 16 Stunden mit Inbegriff der Läuterungszeit, nach der Beschaffenheit des Ofens und der Regelmässigkeit der Heizung. Nach der Schmelzung wird abgeschäumt und sogleich zur Verarbeitung des Glases geschritten. Das Krystallglas wird auf dieselbe Weise wie das gewöhnliche Glas verarbeitet, kann aber leichter gehandhabt werden als letzteres, weil es leichtflüssiger ist und nicht so leicht entglast, weshalb es häufiger als das gewöhnliche Glas im Feuer angewärmt werden kann. Die Krystallglasgegenstände werden, so wie sie aus der Hand des Arbeiters kommen, sogleich in den Kühlofen gebracht und wegen der Dicke des Glases sehr allmählich abgekühlt. Zu diesem Zwecke befinden sich in dem Kühlofen zwei eiserne Schienen, auf denen Bleche oder Platten ruhen, auf welche die zu kühlenden Gläser gelegt werden und welche vermittels Haken aneinander gehängt werden können. Man bringt das Glas zuerst in den heissesten Theil des Kühlofens auf ein Blech oder eine Platte, welche man an die früher eingelegte anhängt, während man am entgegengesetzten kältesten Theile des Ofens die erste Platte, mit welcher man die übrigen gegen diese Seite hingezogen hat, nebst den darauf befindlichen Glasgegenständen hinwegnimmt. Nach Benrath hat Normalkrystallglas die Formel $K_{10}Pb_7Si_{36}O_{84}$ d. i. $5K_2O$, $7PbO$, $36SiO_2$ (vgl. 379).

Schleifen. Das Krystallglas wird entweder in Messingformen gepresst oder geschliffen. Seiner geringen Härte wegen eignet es sich zum Schleifen besser als jedes andere Glas. Die Schleifbank hat im Wesentlichen die Construktion einer Drehbank. Die Schneidescheibe ist von Gusseisen und gut abgedreht; über derselben befindet sich in einem Bottich mit Wasser angerührter und feingeschlemmter Sand. Durch einen geöffneten Hahn fallen unaufhörlich sandhaltige Tropfen auf die Schneidescheibe. Die Arten der Schliffe sind äusserst mannichfaltig. Der bekannteste ist der Brillantschliff, ferner der gemuschelte Schliff, der Schliff mit scharfer Kante, mit Walzen, der fischschuppenartige, der geschälte (mit concaven Einschnitten), der matte Schliff, der Silberschliff u. s. w. Die geschliffenen Stellen sind rauh und werden deshalb auf der steinernen Glättscheibe weiter behandelt. Für die angeschliffenen Brillanten ist der Umfang der Scheibe keilartig geformt, für die glatten Würfel aber ist der Umfang flach. Ueber diesen Scheiben befindet sich ein mit Hähnen versehener Wasserbehälter, aus welchem während des Schleifens Wasser auf die Scheibe läuft. An der Seite der Scheibe ist ein Schwamm befestigt, welcher die Oberfläche des Steines fortwährend rein erhält. Die glattgeschliffenen Stellen werden nun auf der hölzernen Polirscheibe (aus Lindenholz), deren Holzfasern in der Richtung der Drehungsaxe laufen, polirt. Zum Poliren wendet man auch Holzscheiben mit Filz überzogen, sowie Korkscheiben an. Die letzte Politur erhalten die Gläser erst auf der Bürstscheibe, welche 2 Meter im Durchmesser und 10 Centimeter Breite auf dem Umfange hat. Man trägt auf diese Bürste mit Wasser angerührtes Englischroth, Tripel, Zinnasche oder Zinkweiss auf und polirt das so geschliffene Glas fertig.

Optisches Glas. Die Herstellung tadelloser optischer Gläser, ist so schwierig, dass selbst durch die unermüdlichsten und andauerndsten Arbeiten es doch nicht gelungen ist, sie immer in der Weise herzustellen, wie sie der Optiker, der Mikroskopiker, der Photograph u. s. w. bedarf. Durchsichtigkeit, Härte, ein grosser Grad von lichtbrechender und farbenzerstreuender Kraft, Eigenschaften, welche überhaupt das Glas zu optischem Gebrauche so schätzbar machen, sind dem Glase ohne Mühe zu geben; allein die zu allen seinen Anwendungen so wesentliche Bedingung einer vollkommen homogenen Beschaffenheit ist nicht so leicht zu erfüllen. Die einzelnen Theile des Glases, mögen sie noch so tadelfrei sein, wirken ohne homogene Beschaffenheit nicht gleichförmig; die Lichtstrahlen werden von der Richtung, die sie nehmen sollen, abgelenkt und das Glasstück wird dadurch unbrauchbar. Die Streifen und Fäden entspringen aus solcher Ungleichheit. Können diese Unregelmässigkeiten schon so gross sein, dass man sie mit blossem Auge wahrnimmt, so müssen sie einen noch weit beträchtlicheren Nachtheil in Fernröhren ausüben, da hier ihre Wirkung bedeutend vergrössert erscheint. Es wäre ein Irrthum, wollte man glauben, dass diese Streifen von Unreinigkeiten herrühren. Sowol in als neben den Streifen würde das Glas gleich gut zum optischen Gebrauch sein, wenn es nur überall von gleicher Beschaffenheit wäre. Aber in der Ungleichheit eben liegt der Fehler und in dieser Beziehung ist die Zusammensetzung selbst von sehr geringem Belange. Da das Glas aus Materialien besteht, die an Brechkraft verschieden sind, so muss es während seiner Herstellung immer einen Zeitpunkt geben, wo Streifen vorhanden sind. Man hat also weniger dahin zu trachten, gerade die Verhältnisse zu erlangen, welche in einmal gut erkanntem optischen Glase durch die Analyse aufgefunden wurden, als vielmehr einen Process zu ermitteln, durch welchen die Streifen jener Periode vor der Vollendung des Glases vernichtet und neue verhindert werden. Zuweilen ist es, wie man sagt, wellig, wenn es in seiner Masse das Ansehen von Wellen hat; doch ist dies nur eine Abänderung jener Unregelmässigkeit, welche in höherm Grade als Streifen erscheint. Hin und wieder bemerkt man auch Anzeichen besonderer Struktur und Krystallisation oder einer unregelmässigen Spannung seiner Theile, welche Fehler aber höchst wahrscheinlich durch sorgfältiges Abkühlen vermieden werden können. Ferner schliesst das Glas zuweilen Blasen ein, welche einen Lichtverlust veranlassen, gerade so wie es dunkle Flecke von gleicher Grösse gethan haben würden. Unter allen Fehlern ist der, welcher die Streifen und Wellen hervorbringt, am schwersten zu vermeiden, leichter

noch bei dem bleifreien optischen Glase, dem Kronglase (Crownglas), als bei dem Flintglase.

Das Flintglas besteht zum Drittel seines Gewichts und mitunter darüber noch aus Bleioxyd, wodurch es nicht nur ein hohes spec. Gewicht, sondern auch dasjenige Verhältniss von Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen erhält, wodurch es mit dem Kronglase vereinigt, die so wichtige achromatische Combination bildet. Das Flintglas ist ferner sehr leichtflüssig und besitzt die Eigenschaft, andere Stoffe mit Leichtigkeit aufzulösen, wodurch die Bildung von Streifen sehr befördert wird. Der geringste Unterschied in der Zusammensetzung benachbarter Theile wird sogleich sichtbar. Eine Variation in den Mischungsverhältnissen, welche bei dem gewöhnlichen Glase keine durch das Auge wahrnehmbare Wirkung hervorbringt, erzeugt beim Flintglase bereits starke Streifen. Deshalb muss hier diese Mischung viel inniger sein, als bei den übrigen Glasarten, allein es liegt in der Natur der Materialien, sie nur noch unvollkommener zu machen. Das Bleioxyd ist so schwer und zugleich so leichtflüssig, dass es schmilzt und zu Boden sinkt, wenn noch die leichteren Substanzen im oberen Theile des Schmelzhafens angehäuft liegen; unter den gewöhnlichen Umständen ist die Mischung so unvollkommen, dass man aus dem oberen und unteren Theile eines Glashafens Glas von sehr verschiedenem spec. Gewichte erhält. — Lamy hat das Thalliumglas zur Herstellung optischer Gläser (Prismen und Linsen) eingeführt. In diesem Glase ist nicht das Blei, sondern das Kalium durch Thallium ersetzt. Nach den Versuchen von Cl. Winkler lässt sich mit Erfolg das Blei im Flintglase durch Wismuth ersetzen (vgl. S. 391).

Bontemps zu Choisy-le-Roy bei Paris verfährt bei der Anfertigung von Flintglas auf folgende Weise: Ein Glassatz, bestehend aus 100 Kilogrm. weissem Sand, 106 Kilogrm. Mennige und 43 Kilogrm. Kaliumcarbonat, wird in einem kleinen Schmelzofen, von welchem Fig. 209 den vertikalen, Fig. 210 den horizontalen Durchschnitt zeigt, geschmolzen. Der Ofen enthält nur einen bedeckten Schmelzhafen *B* auf der Bank *A*. *a* sind die Schüröffnungen, c ist ein

Fig. 209.

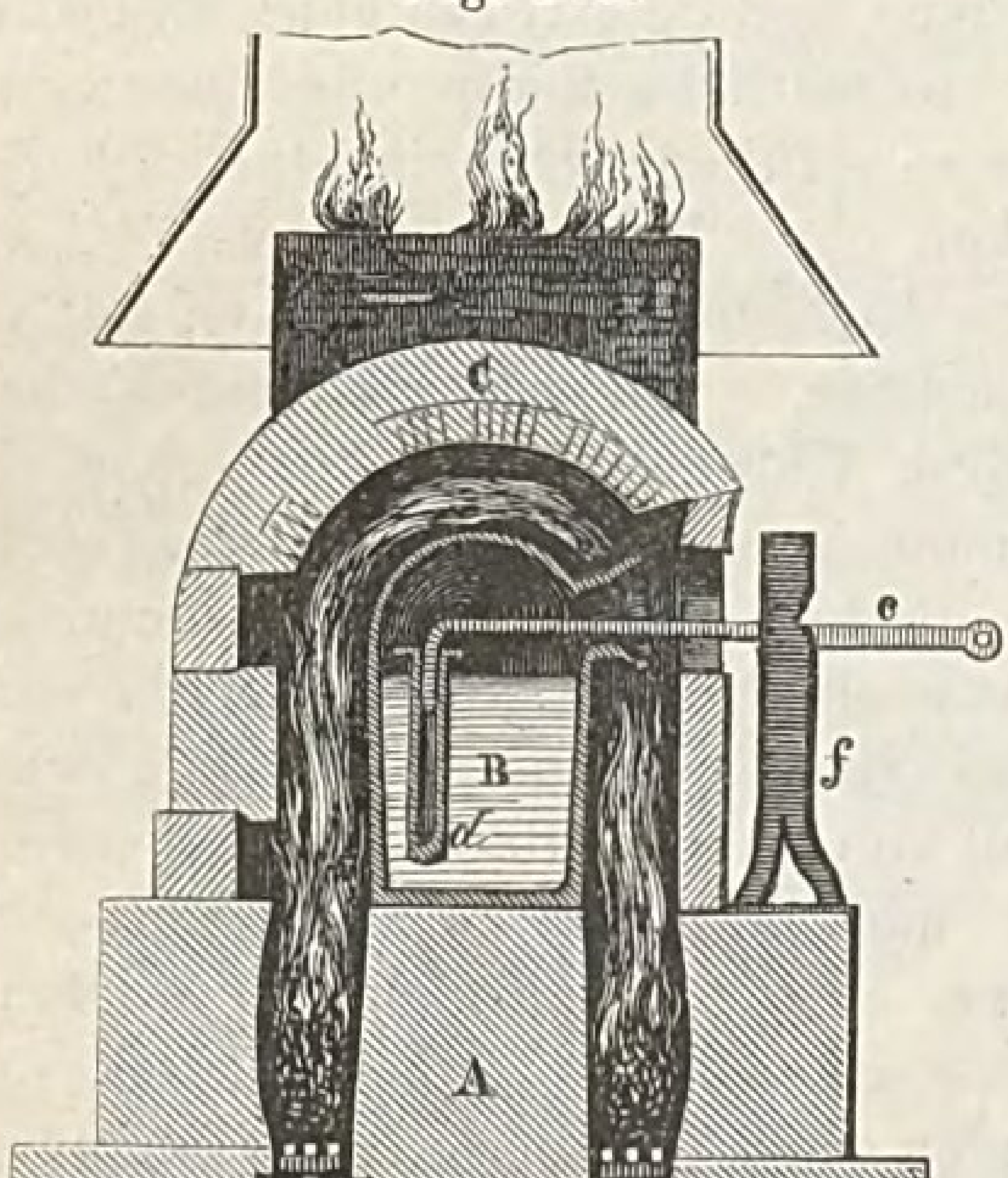
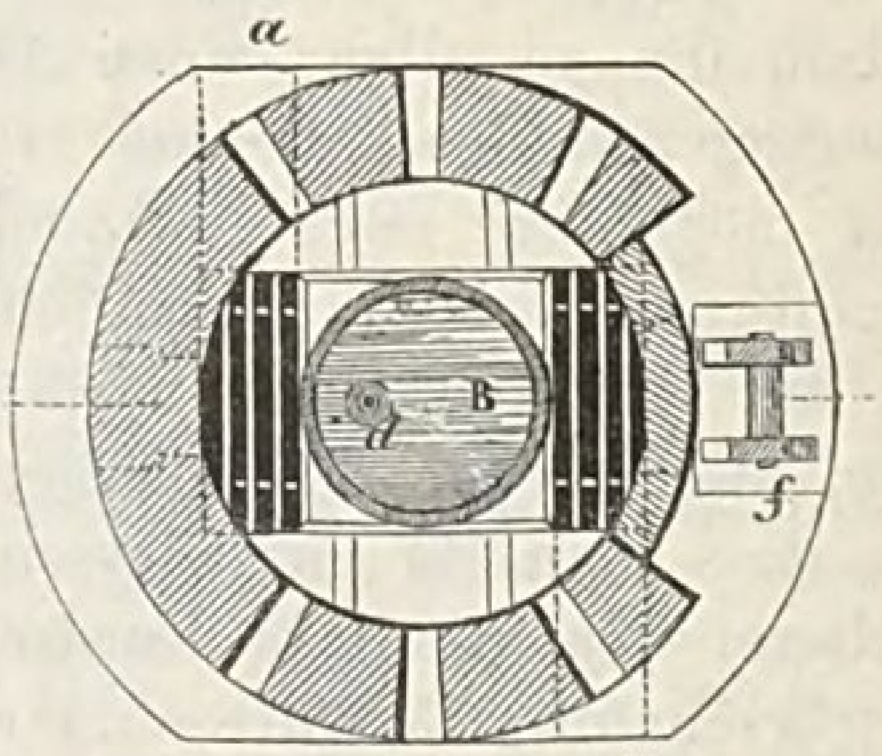


Fig. 210.



eiserner Rührer, der in einem Cylinder aus unschmelzbarem Thon *d* befestigt ist. *f* dient zum Tragen des Rührkastens. Nachdem der in getrennten Portionen nach und nach eingetragene und geschmolzene Satz nach etwa 14 Stunden in gleichmässigen Fluss gekommen ist, wird der vorher bis zum Rothglühen erhitzte Rührer in den Hafen gebracht, um die verschiedenen Schichten der Glasmasse mit einander zu mengen und zugleich die Blasenbildung zu befördern. Nach ungefähr 5 Minuten entfernt man die Eisenstange, während der Thonrührer in der Glasmasse bleibt. Man schliesst den Tiegel und schürt von Neuem. Nach etwa 5 Stunden wird wieder gerührt und von nun an das Rühren jede Stunde vorgenommen. Während dieser Zeit wird 2 Stunden lang geschürt, damit die Blasen entweichen können. Darauf wird wieder heiss geschürt; sobald die Masse sehr dünnflüssig ist, wird unter beschränktem Luftzutritt fortwährend gerührt, bis die Masse zähflüssig geworden ist. Darauf entfernt man den Thonrührer und lässt den gut verschlossenen Ofen 8 Tage lang zum Abkühlen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit werden von der Glasmasse zwei gegenüberstehende Flächen angeschliffen und polirt, um im Innern der Masse die fehlerfreien und gleichförmigen Stücke zu erkennen und herauszuschneiden. Häufig findet man die Glasmasse nach dem Erkalten in viele Stücke zersprungen, die grösseren Stücke zertheilt man durch gelindes Anschlagen mit dem Hammer noch weiter, wobei sie sich wahr-

scheinlich zum Theil nach Maassgabe ihrer Gleichartigkeit absondern. Diese Glasstücke werden dadurch zu Scheiben, aus welchen die optischen Linsen geschliffen werden, umgeformt, dass sie, nachdem man die scharfen Kanten und Ecken davon abgeschlagen hat, unter einer Muffel, auf einer mit feinem Sand bestreuten Schale oder auf einem irdenen Teller mit hohem Rande bis zum gleichförmigen Erweichen erhitzt werden und sich in jener Form scheibenähnlich ausbreiten. Das Flintglas von Guinand besteht aus

Kieselsäure	42,5
Bleioxyd	43,5
Kalk	0,5
Kali	11,7
Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul	1,8
	100,0

Das Eigengewicht eines solchen Glases beträgt 3,3 bis 3,8, der Brechungsindex 1,61 bis 1,62, der Zerstreuungsindex 0,054 bis 0,055. Faraday stellte Flintglas durch Zusammenschmelzen von

Bleisilicat (aus Mennige und Quarz erhalten)	24 Th.
Bleinitrat	154 „
Borsäure	42 „

dar. Sein Eigengewicht war 5,44, sein Brechungsindex 1,86 bis 1,91, sein Zerstreuungsindex 0,070. S. Merz (in München) soll normales Flintglas durch Zusammenschmelzen von Natronwasserglas mit Mennige darstellen.

Die zweite Art des optischen Glases, das bleifreie Kronglas (Crownglas) wird nach Bontemps aus 100 Quarz, 21,66 gelöschtem Kalk, 42,66 Kaliumcarbonat und 2,22 Kaliumnitrat hergestellt. Nach diesem Satze dargestelltes Crownglas hat ein Eigengewicht von 2,42, den Brechungsindex von 1,52 und den Zerstreuungsindex von 0,046. Hin und wieder tauchen auch bleihaltige Sorten von Crownglas auf, so fand sich in einem solchen von Maës in Clichy dargestellt: Kieselsäure 55,61, Zinkoxyd 13,50, Bleioxyd 4,11, Kalk 0,70, Alkali und Verlust 25,08.

Bei Linsen aus Flintglas ist das Lichtbrechungsvermögen am grössten, leider aber auch die Farbenzerstreuung am bedeutendsten, so dass die damit hervorgebrachten Bilder stets einen farbigen Rand besitzen, was jede genaue Beobachtung hindert. Bei bleifreien Gläsern (Kronglas) ist das Brechungsvermögen, aber auch die Farbenzerstreuung weit geringer. Vereinigt man daher eine convexe Linse von Flintglas mit einer concaven von Kronglas, so erhält man ein farbloses Bild, da die Farbenzerstreuung des Flintglases ausgeglichen worden ist. Eine solche Combination zweier Linsen heisst eine achromatische Linse.

Strass. Die Nachahmung von Edelsteinen (die Fabrikation künstlicher Edelsteine oder Amausen) ist ein hochwichtiger Zweig der Glasfabrikation, der schon früh in Aegypten und Griechenland eine hohe Stufe der Vollkommenheit erreicht hatte.

Im 13. Jahrhundert erstand in Venedig die fabrikmässige Herstellung künstlicher Edelsteine und gewann nach den Reisen des Marco Polo eine grössere Ausdehnung, da die Edelsteinimitationen nicht nur wie bisher im Occident zu billigen Schmuckgegenständen verwendet, sondern auch auf venetianischen Schiffen fremden Ländern zugeführt wurden. Briani und Biotti waren die Hauptthersteller von künstlichen Edelsteinen der damaligen Zeit. Venedig blieb in Besitz der Fabrikation dieser Artikel, bis sich gegen Ende des vorigen Jahrhunderts durch die Mode begünstigt, die Herstellung künstlicher Edelsteine zu einem besonderen Industriezweige heranbildete, um dessen Emporblühen sich der Wiener J. Strasser besonders verdient machte. Durch die Fortschritte der Chemie hat man es heutzutage so weit gebracht, dass man alle Edelsteine, mit Ausnahme des edlen Opals, nachzuahmen im Stande ist. Man nennt die zur Fabrikation der künstlichen Edelsteine dienende Masse Strass oder Mainzer Fluss. Man fabricirt diese Nachahmungen namentlich in Paris so ausgezeichnet, dass sie das Auge des Kenners zu täuschen im Stande sind und man zur Feile, zur hydrostatischen Wage greifen oder zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens und des Brechungsindex schreiten muss — sie sind weniger hart, aber weit schwerer als die ächten Steine — um sich zu überzeugen, ob man es mit einem Mineral oder mit einem Kunstprodukt zu thun hat[1]). Die Basis aller dieser Edelsteine ist

1) Die Firma Regat fils in Paris vermochte auf der Wiener Weltausstellung von 1873 und auf der Pariser Ausstellung von 1878 so überraschend gelungene Edelsteinimitationen auszustellen, dass sie es wagen konnte, dieselben mitten unter echte Juwelen zu gruppiren.

farbloser Strass, welcher aus einem Boro-Silicat des Kalis, Natrons und Bleioxydes besteht und mehr Bleioxyd enthält als das Flintglas. Donault-Wieland fand bei der Analyse von farblosem Strass:

Kieselerde	38,1 Proc.
Thonerde	1,0
Bleioxyd	53,0
Kali	7,9
Borax und Arsensäure	Spuren

Diese Analyse führte zu der Formel ($3K_2O$, $6SiO_2$) + 3 ($3PbO$, $6SiO_2$). Neuerdings stellt man den Strass auch unter Zusatz von Wismuth (als Oxyd oder Nitrat) und von Thallium (gewöhnlich in Form von Nitrat) dar.

Durch Färben des Strass will man die in der Natur vorkommenden Edelsteine nachahmen. Hauptbedingung ist dabei die grösstmöglichste Aehnlichkeit mit den natürlichen Edelsteinen. Daraus ergibt sich, dass nicht allein die Farben, sondern auch deren Intensität bei der Fabrikation von Strass genau vorgeschrieben ist. Die Materialien müssen fein gepulvert und dann durch wiederholtes Sieben aufs Vollkommenste mit einander gemengt werden. Um die Masse ohne Streifen und Blasen gleichförmig geschmolzen zu erhalten, müssen die sorgfältig gemengten Materialien in den besten Tiegeln bei allmählich verstärktem Feuer geschmolzen werden. Ist die höchste Temperatur erreicht, so muss dieselbe gleichmässig erhalten und die Masse 24 bis 30 Stunden lang im Feuer gelassen werden, damit sich die Masse zugleich abkühle. Topas wird erhalten aus weissem Strass 1000, Antimon 40, Goldpurpur 1. Auch mit Eisenoxyd lässt sich Topas erhalten: Strass 100, Eisenoxyd 1. Rubin lässt sich aus der Topasmasse darstellen, indem man 1 Th. derselben mit 8 Th. Strass schmilzt und die Temperatur des Ofens 30 Stunden lang erhält. Einen weniger schönen Rubin erhält man aus Strass 1000 und Mangansuperoxyd 25. Smaragd ist am leichtesten darzustellen: Strass 1000, Kupferoxyd 8, Chromoxyd 0,2. Durch grösseren Zusatz von Kupferoxyd und Chromoxyd und indem man zugleich etwas Eisenoxyd zusetzt, lässt sich der grüne Ton abändern und ein dunklerer Smaragd erzeugen, welcher Aehnlichkeit mit dem Peridot hat. Saphir wird erhalten aus Strass 1000, reinem Kobaltoxyd 15. Amethyst wird mit folgender Mischung dargestellt: Strass 1000, Mangansuperoxyd 8, Kobaltoxyd 5, Goldpurpur 0,2. Aquamarin oder Beryll aus Strass 1000, Antimonglas 7, Kobaltoxyd 0,4. Karfunkel oder syrischer Granat aus Strass 1000, Antimonglas 500, Goldpurpur 4, Mangansuperoxyd 4. Es ist leicht einzusehen, dass die Herstellung von künstlichen Edelsteinen, was die zum Färben angewendeten Metalloxyde betrifft, noch keineswegs ihre Vollendung erreicht hat. Wenn man anstatt oder neben dem Bleioxyde, Thallium-, Wismuth- und Zinkoxyd, Baryum- und Strontiumsalze, neben den kieselsauren und borsauren Salzen auch phosphorsaure und Fluormetalle anwenden würde, so liessen sich ohne Zweifel mannichfache brauchbare und werthvolle Gläser herstellen. Ganz dasselbe lässt sich auch auf die färbenden Metalloxyde beziehen. Durch die Ausbildung der Löthrohrprobe hat man eine grosse Anzahl von prachtvoll gefärbten Glasperlen kennen gelernt, deren Ton ein anderer ist, je nachdem reducirende oder oxydirende Einwirkung vorhanden ist. Die Fabrikation der künstlichen Edelsteine und die der gefärbten Gläser überhaupt hat aber von der Existenz gewisser färbender Metalloxyde noch wenig Notiz genommen, sonst würde man sich nicht erklären können, warum Wolframsäure, Molybdänsäure, Titansäure, Chromsäure (nicht Chromoxyd) und Chromoxydul, Schwefelkalium, Kohle u. s. w. bis jetzt noch so wenig Anwendung fanden.

Buntglas. Das Buntglas (vgl. S. 388) theilt man ein in solches, das durch seine ganze Masse hindurch gefärbt ist und solches, bei welchem ein ungefärbtes Glas mit einer Schicht des gefärbten Glases überzogen ist. Letzteres Glas heisst Ueberfangglas. Die letztere Methode der Darstellung von gefärbten Gläsern wendet man bei solchen Metalloxyden an, welche wie das Kupferoxydul, Kobaltoxydul, Goldoxyd, zum Theil auch das Manganoxyd die Glasmasse so intensiv färben, dass dieselbe schon bei geringer Dicke fast undurchsichtig erscheint. Indem die dünne Schicht des gefärbten Glases stellenweise hinweggeschliffen oder durch das Sandstrahlgebläse hinweggeblasen wird, erhält man eine jetzt sehr beliebte Verzierung geschliffener Glaswaaren.

Die Herstellung des Ueberfangglases (Tafelglas und Hohlglas) geschieht auf folgende Weise: Man bringt in den Ofen zwei Glashäfen, in den einen bleihaltiges Glas, in den andern das gefärbte Glas, das zum Ueberfangen dienen soll. Wir wählen als Beispiel durch Kupferoxydul roth gefärbtes Glas, bestehend aus bleihaltigem Glase, Kupferoxydul und Zinnoxydul.

Letzteres schützt das Kupferoxydul vor seiner Oxydation zu Oxyd, welches das Glas grün färben würde. Zusatz von etwas Eisenoxydul macht das Glas scharlachroth. Der Glasmacher taucht die Pfeife zuerst in das rothe Glas, jedoch so, dass nur wenig Glasmasse an der Pfeife hängen bleibt, darauf in das weisse Glas, von welchem so viel herausgenommen wird, als zur Herstellung der Walze oder des Cylinders erforderlich ist. Die Glasmasse wird dann wie gewöhnlich aufgetrieben und in Tafelglas umgewandelt. Behufs des Ueberfangens von Hohlglas verarbeitet man das rothe Glas in dem Hafen zu Zapfen, welche nun bei der Arbeit im Glasofen so weit erhitzt werden, dass man davon Stücke mit der Scheere abschneiden kann. Man unterscheidet Ueberfangen von Aussen und Ueberfangen zwischen zwei Schichten. Im ersteren Falle wird ein weisser Glasklumpen an die Pfeife genommen und mittels eines flachen eisernen Werkzeuges, des Streicheisens, das abgeschnittene Stück rothen Glases durch Streichen und Anwärmen so gleichförmig als möglich ausgebreitet. In dem zweiten Falle wird nur eine sehr kleine Menge weissen Glases herausgenommen, auf dieser das rothe Glas ausgebreitet und über diesem durch Eintauchen in weisses Glas ein genügend grosser Glasklumpen gebildet. Wird nun der Kolben aufgeblasen, so dehnen sich beide Gläser gleichmässig aus. Rothe farbige Gläser erzeugt man durch Goldpurpur, durch Kupfer- und durch Eisenoxyd. Vermittels Goldpurpur wird, wie S. 388 bemerkt, das Gold- oder ächte Rubinglas erzeugt. Eisenoxyd erzeugt ein häufig angewendetes Roth; man benutzt es in Gestalt von reinem Oxyd, von Blutstein, Ocker oder Röthel. Gelb wird hervorgebracht und zwar topasgelb, durch antimonsaures Kali oder auch Antimonglas. Chlorsilber, borsaures Silber und Schwefelsilber geben ebenfalls gelb. Uranoxyd gibt grünlichgelbes fluorescirendes Glas. Ordinäres ins Braunrothe sich ziehendes Gelb wird durch Eisenoxyd erhalten. Blau wird erzeugt durch Kobaltoxyd, seltener durch Kupferoxyd; Grün durch Chromoxyd, Kupferoxyd und endlich Eisenoxydul, welches letztere indessen ein Grün von wenig Feuer und Reinheit liefert; Violet durch Manganoxyd (Braunstein und Salpeter); Schwarz durch viel Eisenoxydul, namentlich mit einem Zusatze von Kupferoxyd, Braunstein und Kobaltoxydul; ein schöneres Schwarz erhält man durch Iridiumsesquioxyd.

Glasmalerei. Glasmalerei[1]). Schon in sehr früher Zeit versuchte man farbige Gläser zu Figuren und anderen Gegenständen zusammenzusetzen, ähnlich wie man es bei den römischen Fussböden mit farbigen Steinen zu thun gewohnt war. So entstanden die ältesten Glasgemälde, welche in der That Glasmosaiken, Umrisse in Blei mit farbigen Gläsern ausgefüllt, waren. Die Glasmalerei schwang sich in Deutschland im Laufe des Mittelalters zur höchsten Vollkommenheit empor und verbreitete sich durch ganz Europa, besonders als im 13. Jahrhundert an die Stelle der romanischen und byzantinischen Bauart die germanische trat. Bis dahin kannte man meist nur Rundbogenfenster von mässiger Grösse, die nicht durch Glasgemälde verdunkelt werden durften. Seit dem 13. Jahrhundert, als die gothische Baukunst alle müssigen, nicht tragenden Mauermassen aufhob, gediehen die Fenster, die häufig den ganzen Raum zwischen den Pfeilern ausfüllten, zu einer oft kolossalen Grösse, die ein zu grelles Licht in die Kirche gesendet hätten, wenn sie nicht gleichsam mit Glasteppichen behängt worden wären. Wenn sich die Kunst bis dahin meist mit Ornamenten begnügt hatte, so versuchte sie es nun ganze Figuren zusammenzusetzen. Mit dem 15. Jahrhundert veredeln sich die sonst steifen und ernsten Figuren der Heiligen immer mehr, und es werden ganze Reihen geistlicher und weltlicher Geschichten dargestellt, welche sich in von schönen Bändern umschlossene Felder theilen, so z. B. in der Sebaldus- und Lorenzkirche und in der Tucherkapelle in Nürnberg durch die Glasmalerfamilie Hirschvogel. So blühte sie noch nach dem Ende des Mittelalters das ganze 16. Jahrhundert fort, bis sich die Glasmaler die Aufgabe stellten, die Effekte und die Beleuchtung der Oelgemälde auf Glas anzuwenden. Dieser Epoche des Missverstandes gehören die berühmten französischen und niederländischen Glasmaler des 16. Jahrhunderts an. Als man sich endlich von der Unmöglichkeit, die Oelmalerei nachzuahmen, sattsam überzeugt, kam die Glasmalerei dermaassen in Verfall, dass alle ihre Werkstätten sich schlossen. Die Kunst der Glasmalerei im alten Style sollte jedoch wieder auferstehen, und dies geschah in Deutschland am Anfang dieses Jahrhunderts durch M. S. Frank und Kellner in Nürnberg, Mohn in Dresden und Helmle in Freiburg im Breisgau, und ein Jahrzehend später durch Ludwig I., König von Bayern, der die ersten zarten Keime derselben pflegte. Seitdem ist sie in München (durch Ainmüller), in Berlin, in Köln (bei Baudri) in neuer, ja in künstlerischer und technischer Hinsicht sogar in grösserer Herrlichkeit erstanden, als dies im Mittelalter der Fall gewesen.

1) Vergl. Gessert, Geschichte der Glasmalerei, Stuttgart und Tübingen 1839; Lasteyrie, Histoire de la peinture sur verre, Paris 1838—56; Warrington, History of stained glass, London 1850; Levy, Histoire de la peinture sur verre, Bruxelles 1853; Dirscher, Histoire de la peinture sur verre, Paris 1863; Wackernagel, Die deutsche Glasmalerei, Leipzig 1855.

Wenn leicht schmelzbare, durch Metalloxyde gefärbte Glasflüsse in fein geriebenem Zustande auf eine Glasfläche aufgetragen werden, so können sie bei mässiger Hitze, bei der die Glastafel noch nicht zum Schmelzen kommt, dergestalt eingeschmolzen werden, dass sie eine höchst dauerhafte Malerei von ausgezeichneter Wirkung darstellen. Da die farbigen Glasflüsse durchsichtig oder doch durchscheinend sind, so werden alle Glasmalereien auf durchfallendes Licht berechnet, und hierin liegt eben der wesentliche Unterschied zwischen Glas- und anderen Malereien. Der Künstler kann ferner beide Glasflächen zugleich benutzen. Die Oberfläche, welche dem Beschauenden zugekehrt ist, enthält die stärksten Schatten. Gewöhnlich trägt man auf diese Seite alle schattirten Farben auf, und bringt dagegen die lichten Partien auf die entgegengesetzte Seite. Die Farben sind Metalloxyde, und zwar zum Theil dieselben, die man auch zum Färben des Strass anwendet. Da den durch Einbrennen erzeugten Farben die Reinheit und das Feuer abgeht, das namentlich bei grösseren Glasmalereien zur Hebung der Wirkung unumgänglich ist, so bedient man sich zu Draperien, für den Himmel u. s. w., wo grosse gefärbte Flächen erforderlich sind, des farbigen und überfangenen Tafelglases, und bringt durch Einbrennen geeigneter dunkler Farben die nöthigen Schattirungen hervor. Die jetzigen Glasgemälde sind demnach in der That Combinationen von wirklichen Glasmalereien und Glasmosaik. Diesem Kunstgriff allein verdanken die Glasgemälde ihre prachtvolle lebhafte Colorirung. Die in der Glasmalerei als Farben angewendeten Metalloxyde sind äusserst mannigfaltig. Weiss kommt in alten Glasmalereien fast nie vor. In der neueren Malerei wendet man, vorzüglich zum Mischen der Fleischtöne, reines Weiss an. Man benutzt hierzu Zinnoxyd und antimonsaures Kali. Zu Gelb verwendet man Neapelgelb oder Antimongelb, dann ein Gemenge von Eisenoxyd, Zinn- und Antimonoxyd, von Antimonsäure und Eisenoxyd, oder Chlorsilber oder Silberoxyd oder ein Gemenge von Schwefelsilber mit Schwefelantimon. Bleichromat und Baryumchromat geben ein nicht durchsichtiges Hellgelb. Zu Roth benutzt man reines Eisenoxyd (Wangenroth), Goldpurpur und ein Gemenge von Goldoxyd, Zinnoxyd und Chlorsilber. Braun erhält man mit Hülfe von Manganoxyd, gelbem Ocker, Umbra und Ferrochromat. Zu Schwarz verwendet man Iridiumoxyd, Platinoxyd, Kobalt- und Manganoxyd, zu Blau Kobaltoxyd oder Kalium-Kobalt-Nitrit, zu helleren Tönen ein Gemenge von Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Thonerde, zu Grün Chromoxyd und Kupferoxyd. Man unterscheidet in der Glasmalerei weiche und harte Glasfarben. Die ersteren, die man auch Lackfarben nennt, sind meist sehr leichtflüssig und verglasen dergestalt, dass sie aufgestrichenen Lackfarben ähnlich, Glanz und Durchsichtigkeit, aber auch grosse Weichheit besitzen; man malt mit ihnen nur auf die hintere Seite der Glastafeln. Die Haupteigenschaften der Farben für die vordere Seite der Glastafel, der harten oder auch Schattenfarben, sind Härte und Halbdurchsichtigkeit. Die Flüsse bestehen aus Kieselsäure, Mennige und Borax. Die mit dem Flussmittel auf das Innigste gemischte Farbe wird als feinstes Pulver mit einem Bindemittel zusammengerieben, welches aus dem Pinsel fliesst, am Glase fest anhaftet und sich im Feuer vollständig verflüchtigt, ohne aufzublähen oder rissig zu werden. In neuerer Zeit wendet man nur ätherisches Oel und zwar Terpentinöl an, rectificirtes und verdicktes; ersteres nennt man Dünnöl, letzteres Dicköl. Neben dem Terpentinöl benutzt man noch Lavendelöl, Bergamottöl und Nelkenöl. Auf der Glastafel, auf welcher die Glasmalerei hergestellt werden soll, wird das ganze Bild in seinen Umrissen und Schattirungen mit rother, schwarzer oder brauner Farbe auf der einen Fläche ausgeführt und auf der andern mit den auf die einzelnen Stellen gehörigen Farben illuminirt, oder es wird mit den Glasmalerfarben wie in der Oelmalerei verfahren, oder man combinirt beide Methoden, indem man jede derselben stellenweise, je nach dem beabsichtigten Effekte, Platz greifen lässt. Alle Schatten und die in dunklen Farben ausgeführten Umrisse, so wie das, was man in der Oelmalerei Untermalung nennt, werden auf der vordern, dem Beschauer zugewendeten Fläche ausgeführt: die ganze Stellen illuminirenden Farben und Flüsse, besonders Haupttöne, werden auf der hintern Fläche aufgetragen. Mitteltinten, Uebergänge und Abstufungen werden sowohl auf der vordern als hintern Fläche aufgetragen. In einzelnen Fällen trägt man auf beiden Flächen an den sich entsprechenden Stellen Farbe auf, um durch den Zusammenklang derselben bei durchfallendem Lichte besondere Nüancen hervorzubringen. So gibt Goldgelb auf der einen Fläche und Purpur auf der andern Scharlach, Blau und Gelb, Grün u. s. w. Bei Ueberfangläsern kann man dadurch verschiedene Schattirungen hervorbringen, dass man von der gefärbten Glasschicht durch Schleifen mit Schmirgel mehr oder weniger nach bestimmten Umrissen hinwegnimmt, oder man schleift die farbige Schicht bis auf das weisse Glas durch und erzielt dadurch farbige Verzierungen auf weissem Grunde. Die so gebildeten weissen Stellen lassen sich auch auf der entgegengesetzten Seite beliebig färben, um verschiedene Effekte hervorzubringen. Ebenso lassen sich durch Bedecken der weissen Fläche eines einseitig überfangenen Glases mit andern Tönen besondere Nüancen herstellen, so gewinnt man eine grüne Nüance, wenn man blaues Ueberfangglas auf seiner weissen Fläche mit gelber Silberfarbe überzieht. Das Einbrennen der Farbe geschah nach einer älteren Methode auf die Weise, dass man die Glastafeln mit trocke-

nem Kalkpulver in eine eiserne Pfanne schichtete und diese zum Rothglühen erhitzte. In neuerer Zeit wendet man hierzu Muffelöfen an. Der Boden der Muffel wird etwa 3 Centim. hoch mit Kalkpulver bedeckt, darauf kommen vollkommen horizontal die Glastafeln, jedoch so, dass sie weder sich noch die Muffel berühren. Ueber diese Tafeln kommt eine zweite Schicht Kalk, dann wieder Glastafeln u. s. f. bis zur Mitte der Muffel. Das zum Einbrennen der Farben erforderliche Feuer muss auf die Muffel von allen Seiten gleichmässig einwirken. Glüht die Muffel dunkelroth und zeigen sich auf Probestreifen die Farben eingeschmolzen und tadellos, was nach 6 bis 7stündigem Feuer der Fall zu sein pflegt, so entfernt man das Feuer und überlässt die Muffel der Abkühlung. Nach vollständigem Erkalten entfernt man die Gläser aus der Muffel, reinigt sie mit warmem Wasser und trocknet sie sorgfältig ab.

Specielle Glassorten.

Specielle Glassorten. Unter Schmelzglas (Email) verstand man ursprünglich in der Glasfabrikation eine Glasmasse, gleichviel farblos oder gefärbt, welche durch Zinnoxyd undurchsichtig gemacht worden war. Nach einer älteren Vorschrift stellt man das Email auf folgende Weise dar: Man oxydirt eine Legirung aus 15 bis 18 Thl. Zinn und 100 Thl. Blei durch Erhitzen bei Zutritt der Luft, pulverisirt das Oxyd und schlämmt es hierauf. Das so erhaltene Gemenge von Zinnoxyd und Bleioxyd (Bleistannat) wird nun mit einer Glasmasse gefrittet. Eine emailähnliche Beschaffenheit wird dem Glase auch durch arsenige Säure, Chlorsilber, Calciumphosphat, Kryolith, Flussspath, Natrium-Aluminat und gefälltes Baryumsulfat ertheilt. Die durchsichtigen (und meist gefärbten) Schmelzgläser nennt man Flüsse; das dazu verwendete Glas besteht beispielsweise aus 48,5 Kieselsäure, 39,4 Bleioxyd und 12,1 Kali.

Das bekannte Beinglas, ein milchweisses, schwach durchscheinendes Glas, enthält Calciumphosphat in Gestalt weissgebrannter Knochen, Guano, Sombrerit oder Phosphorit. Man benutzt es zu Lampenschirmen, Thermometerscalen u. dgl. Man erhält es durch Versetzen von weissem Hohlglase mit 10 bis 20 Proc. weissgebrannter Knochen (oder entsprechenden Mengen obengenannter Mineralphosphate). Das Glas ist nach dem Schmelzen vollkommen klar und durchsichtig, erhält aber die durchscheinende Beschaffenheit und milchweisse Farbe in dem Maasse, als es bei dem Verarbeiten mit der Pfeife angewärmt wird. Die milchweisse Farbe tritt um so mehr hervor, je öfter die Anwärmung geschieht. Es lassen sich auf diese Weise die Gläser von einer durchscheinenden Opalfarbe bis zum gesättigten Milchweiss färben. Beinglas ist dadurch charakterisirt, dass es das künstliche Licht mit rother Farbe durchlässt. Ein dem Beinglas ähnliches, aber undurchsichtiges Glas und von weit edlerem Schimmer ist das Alabaster- oder Opalglas oder, weil es dem Reiskorn in seinem optischen Verhalten ähnlich ist, Reis- oder Reissteinglas. Es zeigt nicht den röthlichen Schein des mit Calciumphosphat bereiteten Glases. Das Alabasterglas ist keine eigenthümliche Glasmischung, sondern nur eine eigenthümliche Vorstufe des in der Bildung begriffenen Glases, ein sehr kieselsäurereiches, unvollkommen geschmolzenes Glas, dessen Trübung von unaufgelösten Theilen herrührt. Man wendet bei der Darstellung des Alabasterglases denselben Satz wie zu Krystallglas an; so wie der Satz geschmolzen ist, wird das Glas ausgeschöpft und abgeschreckt. Ist dann eine neue Portion eingeschmolzen, so wird das kalte abgeschreckte Glas darauf gegeben, dadurch die Masse abgekühlt und das niedergeschmolzene Glas bei möglichst geringer Hitze verarbeitet. Die unaufgelösten Theilchen der Glasmasse, welche die Trübung bewirken, dürfen nur mikroskopisch und weder deutlich unterscheidbare Körner noch Bläschen sein. Darin liegt nun die grosse Schwierigkeit bei der Bereitung des Alabasterglases, weil eben jene Unreinigkeiten eigentlich erst mit der völligen Durchschmelzung und Läuterung der Masse verschwinden. Man sieht aus dem Vorstehenden, dass thatsächlich zwischen Alabasterglas und Reaumur'schem Porzellan kein Unterschied existirt.

Das Kryolithglas (Heissgussporzellan, *hot-cast-porcelain*) wird nach Williams durch Schmelzen eines Satzes von

67,19	Proc.	Kieselsäure,
23,84	„	Kryolith und
8,97	„	Zinkoxyd

erhalten. Der Kryolith lässt sich nach Chesney durch Fluorcalcium (selbstverständlich wohl unter vollständiger Abänderung des Satzes) ersetzen, eben so auch durch Natriumaluminat (vgl. S. 387). Ein solches Glas steht dem französischen Frittenporzellan ziemlich nahe. Das Milchglas wird in neuerer Zeit vielfach zur Herstellung der Milchglasglocken der Jablochkoff'schen Kerzen (elektrisches Licht) verwendet (vgl. J. 1885, Art. Glas).

Unter Mousselinglas versteht man Tafelglas, welches durch einen undurchsichtigen Grund in mattem Weiss ornamentirt ist. Die verschiedenen Vorschriften zur Herstellung von Mousselinglas lassen sich in zwei Gruppen scheiden. Die eine derselben bildet dasjenige Glas, welches sein Matt einer aufgefritteten dünnen Schicht von bleihaltigem Krystallglas verdankt; die andere Gruppe umfasst das mit einer dünnen Emailschicht überzogene Glas. Die Mischung des belgischen Email ist 100 Th. Sand, 110 Th. Mennige, 110 Th. Krystallglasbrocken, 35 Th. Borax (entwässert), 25 Th. Zinnasche.

Achatglas erhält man, indem man verschieden gefärbte Glasstücke mit einander bis zum Zähflüssigwerden erhitzt, dann umrührt und die Masse sofort verarbeitet. Das Eisglas *(verre craquelé)*, eine schöne, gegenwärtig beliebte Glasverzierung, zeigt auf der Oberfläche eine durch natürliche Sprünge hervorgebrachte Zerklüftung. Diese Sprünge werden durch Eintauchen des fertigen, noch glühendheissen Glasgegenstandes in kaltes Wasser erzeugt, durch Anwärmen unschädlich gemacht und durch Aufblasen des Gegenstandes geöffnet, so dass das Ganze das Aussehen einer im Aufthauen begriffenen Eismasse, oder einer zerklüfteten ausgewitterten Felsoberfläche hat. Zuweilen werden die zwischen den Klüften stehen gebliebenen Erhöhungen noch etwas rauh geschliffen.

Hämatinon. Bei den Alten bezeichnete man mit dem Namen Hämatinon eine zu Prunkgefässen, Mosaiken u. dgl. angewendete Glasmasse, welche unter anderm von Plinius erwähnt und ziemlich häufig in den pompejanischen Nachgrabungen gefunden wird. Dieses Glas ist durch eine schöne rothe Farbe, welche zwischen der des Zinnober und der Mennige liegt, charakterisirt. Es ist undurchsichtig, härter als das gewöhnliche Glas, besitzt grosse Politurfähigkeit, muschligen Bruch und hat ein spec. Gewicht von 3,5. Durch Umschmelzen geht die rothe Farbe verloren und kann durch keinen Zusatz wiederhergestellt werden. Das Hämatinon enthält kein Zinn und ausser Kupfer keine färbende Substanz. Pettenkofer stellte das Hämatinon dar durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Kalk, gebrannter Magnesia, Bleiglätte, Soda, Kupferhammerschlag und Eisenhammerschlag (S. 388). Als ein Theil der Kieselsäure in der Mischung durch Borsäure ersetzt wurde, erhielt man eine Masse, welche nach dem Schleifen und Poliren Krystallisationen von grosser Schönheit in einem dunkelrothen, fast schwarzen Grunde zeigte. Der bläulich dichroitische Schimmer auf dunklem Grunde ist mit dem Schimmer von Sternen auf nächtlichem Hintergrund zu vergleichen, weshalb Pettenkofer dieser boraxhaltigen Masse den Namen Astralit gab (J. 1875. 699).

Aventuringlas. Das Aventurin- oder Avanturinglas, dem Hämatinon sehr nahe stehend, wurde ehedem nur auf der Insel Murano bei Venedig, gegenwärtig aber in mehreren Glasfabriken Deutschland's, Italien's, Oesterreich's und Frankreich's dargestellt und zu Kunst- und Schmucksachen verarbeitet. Es ist eine bräunliche Glasmasse, in welcher krystallinische Flittern von metallischem Kupfer fein vertheilt sind, welche ihr ein eigenthümliches schillerndes Ansehen geben. Das Aventuringlas ist ziemlich leicht schmelzbar. Es bilden sich zuweilen Kupferschlacken, welche durch ausgeschiedenes metallisches Kupfer viel Aehnlichkeit mit dem Aventuringlas haben. Fremy und Clémandot stellten ein aventurinähnliches Glas, welches reichlich Krystalle von metallischem Kupfer enthielt, dadurch dar, dass sie ein Gemisch von 300 Th. gestossenen Glases, 40 Th. Kupferoxydul und 80 Th. Hammerschlag zwölf Stunden lang schmolzen und die Masse einer langsamen Abkühlung unterwarfen. Die bayerischen und böhmischen Glashütten liefern heutzutage das Aventuringlas so schön wie früher die Fabriken in Murano. Pettenkofer hat Aventuringlas aus Hämatinon dargestellt, dadurch, dass er der schmelzbaren Hämatinonmasse so viel Eisenfeile zumischte, dass etwa die Hälfte des darin enthaltenen Kupfers reducirt wurde, welches sich nach längerem Schmelzen am Boden des Tiegels zu einem Regulus ansammelt. Frisch geschmolzen ist das Glas tief grünschwarz, beim langsamen Abkühlen geht es in wirkliches Aventuirglas über. Aventurine, wie die an den venetianischen Kunstarbeiten der Fabriken von Murano, in denen die Krystallblättchen besonders dicht gesäet liegen, so dass die Grundmasse im Eindruck verschwindet, erscheinen wie mit Goldschaum angefüllt. Wie Pelouze gefunden hat, lässt sich durch reichlichen Zusatz von Kaliumchromat zum Glassatz in Folge von Abscheidung von Flittern von Chromoxyd Chrom-Aventurin darstellen, ein Glassatz, der indessen von A. Wächter im Jahre 1849 schon zu Porzellanglasur in Vorschlag gebracht worden war (J. 1876. 640).

Irisirendes Glas. Seit 1872 kommen Glassachen (Krystallglas, Gobeleterie, Nippgegenstände) mit schöner in Regenbogenfarben schillernder Oberfläche vor. Solches irisirendes Glas wurde zuerst von Brianchon dadurch hergestellt, dass er die betreffenden Gegenstände (Briefbeschwerer, Wassergläser u. dgl.) mit einem goldhaltigen Wismuthoxydflusse in so dünner Schicht überzog, dass sie im durchfallenden Lichte fast unmerklich bleibt, im reflectirten Lichte aber die Regenbogenfarben zeigt. Ob die Beobachtung von Fremy und Clémandot, dass Glas durch Behandeln mit Salzsäure unter Druck irisirend wird, praktisch angewendet werden kann, steht dahin. Nach den Versuchen von Weisskopf kann man zwar durch Einwirkung

der Dämpfe von Chloriden bei hoher Temperatur irisirendes Glas erhalten, für geschliffene Sachen verwendet man aber in österreichischen Hütten einen dünnen Goldüberzug (vgl. J. 1878. 575)[1]).

Glas-incrustationen. Die sogenannten Glasincrustationen entstehen, wenn Reliefgegenstände aus schwachgebranntem, unglasirtem weissen Thon oder aus Specksteinmasse zwischen glühend auf einander gelegte Bleiglasschichten eingeschlossen werden. Dadurch erhält der Reliefgegenstand das Ansehen, als wenn er von mattem Silber wäre. Dieser silberartige Glanz rührt von einer geringen Menge Luft her, welche sich zwischen der Thonfläche und dem Glas befindet. Die Kunst des Incrustirens wurde vor etwa 100 Jahren von einem böhmischen Glasfabrikanten erfunden und zwar zufällig durch Beobachtung des silberartigen Glanzes eines Thautropfens auf einem filzigen Pflanzenblatte. Es gelang ihm, dieselbe Wirkung auch im Glas hervorzubringen. Hat der Glasüberzug eine passende gelbe Farbe, so erhält der Reliefgegenstand das Ansehen von mattem Golde.

Filigranglas. Mit dem Namen Faden- oder Petinetglas (Filigranglas) bezeichnet man jene Glasarbeiten, deren Körper neben einander hinlaufende oder scheinbar gewebeartig sich kreuzende, undurchsichtige weisse oder farbige Fäden zeigen. Die Herstellung dieser Glasart beruht im Wesentlichen auf dem Umstande, dass ein kurzer dicker Glasstab ohne Veränderung seiner runden oder eckigen Form im rothglühenden Zustande bis zur Dicke eines Haares und noch feiner ausgezogen werden kann. Bei der Fabrikation von Petinetglas taucht man Stäbe von undurchsichtigem oder farbigem Glase in undurchsichtiges Glas und zieht dieselben so dünn, als man sie zu der jedesmaligen Verwendung haben will. Man verbindet auch wohl mehrere Stäbe mit einander und zieht dieselben zu einem Faden aus, in welchem mehrere Fäden neben einander herlaufen. Dreht man diesen Faden ähnlich einem Strick, so laufen die darin enthaltenen Streifchen in Schraubenwindungen sich scheinbar kreuzend neben einander her, ganz mit dem Ansehen eines lockeren Gewebes (Petinet). Verbindet man eine Anzahl solcher Stäbe zu einem hohlen Cylinder, so hat man ein Gefäss, welches vor der Vollendung noch im Ganzen gedreht werden kann, so dass die einzelnen Fäden abermals Spiralen um den Umfang des Gefässes bilden. Nimmt man zwei solche Röhren, welche in entgegengesetzter Richtung gedreht sind und in der Grösse, dass sie in einander geschoben werden können, erhitzt dieselben und bildet daraus ein Gefäss, so nimmt dasselbe das Ansehen eines zarten regelmässigen Gewebes an; da sich aber die Stäbchen nur an den erhabenen Punkten berühren, an den tiefer liegenden Stellen aber etwas Luft eingeschlossen wird, die sich durch die Erhitzung gleichmässig ausdehnt, so entstehen an den Berührungspunkten runde Luftbläschen, welche wesentlich zur Verschönerung des Effektes des Ganzen beitragen. Die Luftblasen machen das Wesen des reticulirten Glases (Laticinioglas) aus, welches aus kleinen Luftbläschen gebildete netzförmige Gewebe eingeschlossen enthält.

Millefioriarbeiten. Das Millefiori stellt die bekannten mosaikartigen Glasarbeiten (Briefbeschwerer, Messerschalen, Stockknöpfe u. s. w.) dar, bei denen die mannigfaltigsten farbigen Muster in eine Umhüllung von Krystallglas eingeschlossen sind. Die Herstellung des Millefioriglases beruht ebenso wie die des Petinetglases auf dem Umstande, dass ein Glasstab ohne Veränderung seiner runden oder eckigen Form im zähflüssigen Zustande bis zur Dicke eines Haares und noch feiner ausgezogen werden kann. Rollt man z. B. einen Glasstab von rother Farbe und taucht denselben sodann nacheinander in weisses, blaues und grünes Glas, so wird der Stab auf dem Querdurchschnitte einen rothen Kern mit einem weissen, blauen und grünen Ringe umgeben zeigen. Wird dieser runde Stab im erhitzten Zustande an den Seiten mit einem eisernen Instrumente regelmässig eingedrückt, so wird er im Querschnitt einen Stern bilden, der eine rothe Scheibe mit farbigen Zickzacklinien umgeben enthält. Die Herstellung der Millefioriverzierungen geschieht auf folgende Weise. Man fertigt zuerst sogenannte Elemente, nämlich einfache Anordnungen von verschieden gefärbten und geformten Glasstäben, die dann beliebig combinirt werden können. Zu diesem Behufe nimmt man beispielsweise einen kurzen und dicken Glasstab aus rothem Glase und umgibt ihn mit sechs Fäden von blauem Glase und formt diese mit Hülfe einer Zange so, dass ihre Querschnitte Dreiecke zeigen. Die Zwischenräume zwischen diesen Fäden füllt man mit Zinnoxyd versetztem und daher undurchsichtigem weissem Glase aus, welches die Grundmasse bildet. Das Ganze ist nun mit Hülfe dieser Grundmasse zu einem Stab vereinigt, der alle einzelnen Theile, aber in grossem Maassstabe enthält. Wird nun das Stück bis zum Erweichen erwärmt und in die Länge gezogen, bis es nur noch 1,25 bis 2 Centimeter dick ist, so werden sich alle Theile des Elementes entsprechend verkleinern, ohne jedoch ihre gegenseitige Lage zu verändern. Der Querschnitt wird daher die ursprüngliche Zeichnung mit grosser Regelmässigkeit und Schärfe zeigen. Dreht man die Elemente während des Ausziehens, so bilden sich Spiralen, welche wieder vielfach abgeändert werden

1) Irisirende Weingläser u. dgl. liefert u. A. F. Heckert in Petersdorf.

können u. s. f. Das Element wird mittels Meisel und Hammer in kurze Endchen getheilt. Bei den einfachen Millefioriarbeiten werden auf einer stark erhitzten Krystallglasplatte von dem Element kurze Theilchen (Scheibchen von 1 bis 2 Centimeter Dicke) zu einem grösseren Muster zusammengelegt, das durch eine darüber gelegte heisse Krystallglasplatte eingeschlossen wird. Hohle Gefässe, Flaschen und dergleichen werden erst kleiner geblasen, als sie werden sollen, und nachdem die farbigen Scheiben zu Mustern aufgelegt sind, wieder in flüssiges Glas getaucht und fertig geblasen, oder man bringt die Muster wirklich zwischen doppelte Gefässwände. Eine der beliebtesten Millefioriarbeiten sind die böhmischen kugelförmigen Schwersteine mit eingeschlossenen Blumen oder andern bunten Gegenständen, die man auf folgende Weise herstellt: Nachdem die Elementenscheibchen in der gehörigen Ordnung zusammengelegt sind und dann ein an einer Eisenstange aufgenommener Glasklumpen in zähflüssigem Zustande darauf gedrückt wurde, taucht der Arbeiter das Ganze wieder in die geschmolzene Glasmasse des Hafens, damit sich eine kugelförmige Glasmasse darüber bildet, welche nach dem Erstarren und Abkühlen, wenn es erforderlich erscheint, noch durch Schleifen in die erforderliche Form gebracht wird.

Glasperlen. Ein wichtiger Zweig der Glasfabrikation ist die Herstellung der Glasperlen, von denen man zwei Arten unterscheidet, nämlich massive oder geschmolzene, und hohle oder geblasene. Die erstern führen auch den Namen Venetianer Perlen, weil sie früher vorzugsweise in Venedig gefertigt wurden. Bei der Herstellung der kleinen Venetianer Perlen bedient man sich der in den Glashütten auf der Insel Murano bei Venedig verfertigten hohlen Glasstängelchen oder Glasröhrchen, die 1 Centimeter etwa dick sind und deren Höhlung ungefähr den dritten oder vierten Theil ihrer Dicke weit ist. Diese Röhren bestehen theils aus weissem und gefärbtem Beinglas und theils aus mit Zinnoxyd bereitetem Emailglas, welches durch Zusatz färbender Metalloxyde mit allen möglichen Farben versehen werden kann [1]).

Massive Perlen. Um aus diesen Röhren die Glasperlen herzustellen, werden die Röhren in kleine Stückchen zerlegt. Die abgeschnittenen Stückchen werden gesiebt. Nun sind die Stückchen aber noch nicht kugelförmig, sondern vielmehr kleine scharfkantige Cylinder, die noch abgerundet werden müssen, weil sie sonst den Faden durchschneiden würden. Zu diesem Zwecke wirft man die Glasstückchen in ein Gefäss, in welchem sich Kohlenpulver befindet und rührt sie darin um, damit ihre Höhlung mit Kohlenpulver sich anfülle und dadurch das Zuschmelzen in der Folge verhindert werde. Darauf bringt man sie in fast bis zum Glühen erhitzte weite eiserne Gefässe mit flachem Boden und rührt sie mit einem eisernen Spatel unablässig um. Die scharfen Kanten der Stückchen runden sich durch das beständige Umrühren ab. Sobald dies geschehen ist, lässt man sie abkühlen, wäscht sie in reinem Wasser unter starkem Umrühren und trocknet sie. Auf den meisten Hütten werden jetzt die Glasstückchen in einem über dem Feuer befindlichen kaffeetrommelähnlichen Apparat aus Kupfer, Bronze oder Gusseisen abgerundet. Bevor die Glasstückchen in diese Trommel kommen, bringt sie der Arbeiter erst in ein mit dem Namen

1) Seitdem nach der Entdeckung Amerika's und des Seeweges um's Cap der guten Hoffnung der Welthandel aus den Händen der italienischen Republiken nach andern Hafenplätzen übersiedelte, sind auch die venetianischen Glasperlen mehr und mehr nach diesen Häfen geführt worden, um von da in andere Welttheile zu gehen. So werden jetzt nicht unbeträchtliche Mengen nach Liverpool, Hamburg und Amsterdam ausgeführt, welche Plätze den Verkehr mit Amerika, den englischen und holländischen Colonien vermitteln. Ausserordentliche Mengen von Perlen gehen nach Afrika, wo sie überall, in Marokko, an der Guinea- und Congoküste, am Cap, in Zanzibar und Abessinien eine äusserst gesuchte Waare bilden und den Europäern ein bequemes Tauschmittel gegen die Landesprodukte bieten. So tauscht Frankreich in seinen Besitzungen am Senegal Goldstaub, Ambra, feine Hölzer, Pelzwerk und Gummi arab. gegen Perlen ein. Portugal und Spanien, die ehemals für ihre Colonien, namentlich für Südamerika, grosse Massen Perlen bezogen, nehmen jetzt weniger. Bedeutend ist der Verbrauch in Deutschland. Der Perlenhandel nach Russland hat in Lemberg und Brody seine Hauptsitze, während Constantinopel den Verkehr mit Persien, Armenien und anderen Theilen Asien's vermittelt. Ein wichtiger Handelsplatz für die Völker Ostafrika's und die Gestadeländer des rothen Meeres ist Alexandrien, und endlich versorgen die Häfen der Barbarei nicht nur die Nordküste Afrika's mit Perlen von Venedig, sondern dieselben werden von dort aus durch die Karawanen auch weiter in's Innere geführt. Die Ausfuhr von Perlen aus Venedig entsprach im Jahre 1878 8 713 000 Frcs.

Siribiti bezeichnetes Gemisch von Kalk und Kohle, die zu einem sehr feinen Pulver zerrieben und leicht mit Wasser benetzt sind. Durch fleissiges Umrühren mit den Händen füllen sich die Höhlungen der Perlen mit dieser Mischung. Um ferner das Aneinanderhaften der Perlen in der Trommel zu verhüten, mischt man ihnen einen feinen, dabei aber sehr schwer schmelzbaren Sand bei, welcher sich am Strande der Adria in grosser Menge findet. Der Mangel dieses Sandes an andern Orten wird als eines der wirksamsten Schutzmittel für die muranesische Perlenindustrie betrachtet, da der Transport dieses Materials, das in grossen Massen verbraucht wird, auf weite Strecken ohne bedeutende Kosten nicht möglich ist. Dieser Sand, mit Kohlenpulver gemengt, wird, je nach Qualität und Farbe der Perlen in grösserer oder kleinerer Menge denselben zugesetzt und das ganze Gemisch in die Trommel geschüttet, die man verschliesst und hierauf in einem eigenen Ofen in Drehung versetzt. Von Zeit zu Zeit wird eine Probe herausgenommen, um zu erkennen, ob die Perlen gehörig abgerundet sind. Ist dies der Fall, so schüttet man den Inhalt der Trommel in ein gusseisernes oder kupfernes Gefäss und lässt ihn erkalten, wobei man anfangs noch eine Zeit lang mit einem eisernen Spatel umrührt. Nach dem Erkalten bringt man das Ganze auf ein feines Sieb, und sondert dort die Perlen von der Beimengung. Um auch das in den Durchbohrungen enthaltene Gemenge von Kalk und Kohle zu entfernen, bringt man die Perlen in einen Sack, den ein Mann mit beiden Händen an den Enden anfasst und tüchtig schüttelt. Die Trommel und das ganze Verfahren ist von Luigi Pusinich i. J. 1817 ersonnen, aber während anfangs nur 7 bis 8 Kilogrm. Perlen auf einmal in einer Trommel abgerundet werden konnten, bringt man gegenwärtig 14 bis 16 Kilogrm. auf einmal in dieselbe. Hierauf kommen nun die Perlen in die Hände anderer Arbeiter, welche sie sortiren und besonders die vollkommen kugelförmig abgerundeten von den weniger vollkommenen abscheiden. Zu dem Zwecke werden dieselben einfach auf ein glatt polirtes, ein wenig geneigtes Tischchen gelegt und leicht geschüttelt; die vollkommen runden rollen dann leicht auf der schrägen Tischfläche hinab und fallen in ein untergestelltes Gefäss. Die Perlen kommen nunmehr in die Hände derjenigen Arbeiter, welche dieselben zu poliren haben. Dies geschieht, indem man sie in einem Sacke mit Weizenkleie tüchtig schüttelt. Nachdem sie von der Kleie wieder befreit sind, werden sie aufgereiht. Diese Arbeit wird mit der Hand durch Frauen verrichtet. Die Arbeiterin legt die Perlen in eine kleine quadratische Schachtel und taucht nun in diese ein Bündel langer Nadeln, welche sie fächerförmig ausgebreitet in der Hand hält. Am Ende hat jede Nadel, wie fein sie auch sein mag, ein Oehr, in welches ein Faden eingefädelt ist, und wenn die Nadeln gehörig mit Perlen bedeckt sind, nimmt die Arbeiterin dieselben aus der Schachtel und lässt die Perlen auf die Fäden gleiten, worauf sie aufs Neue mit den Nadeln in die Perlen geht. Die Fäden, deren man sich zum Aufreihen bedient, bestehen bei den feinsten Perlen aus Seide, sonst aus Leinen.

Im bayerischen Fichtelgebirge und in den böhmischen Glasbezirken stellt man gewickelte Perlen dar, indem der Arbeiter mit einem langen eisernen Stabe, der in eine conische Spitze ausläuft und dessen Spitze mit Thonschlicker überzogen ist, in geschmolzenes Glas taucht. Hat er davon die erforderliche Menge aufgenommen, so dreht er den Stab so lange, bis die aufgenommene Glasmasse eine rundliche Gestalt angenommen, die nach dem Erstarren von dem Stabe abgestossen wird und nun eine Perle bildet. Diese Perlen dienen theils zu Halsketten, theils als „Paterln" zu Rosenkränzen, theils auch zu gröberen Stickereien.

Hohle Perlen. Ganz verschieden von den Venetianer Perlen sind die hohlen oder geblasenen Perlen, welche den ächten Perlen in Gestalt, Glanz, Farbe und Glätte sehr nahe kommen und um das Jahr 1656 von einem französischen Paternostermacher Jaquin erfunden wurden. Jaquin bemerkte, dass, als Weissfische *(Cyprinus alburnus, ablettes)* mit Wasser gewaschen wurden, aus dem Wasser sich beim ruhigen Stehen ein Bodensatz, aus den Bauchschuppen bestehend, abschied, welcher den schönsten Perlenglanz besass. Diese Beobachtung war die Veranlassung zur Fabrikation der künstlichen Perlen. Jaquin schuppte die Fische ab und nannte die Mischung der Schuppen mit Wasser orientalische Perlenessenz *(Essence d'orient)*. Anfänglich überzog er damit kleine Kugeln aus Gyps oder aus einem andern erhärteten Teige. Weil aber dieser Ueberzug beim Erwärmen oder Feuchtwerden sich von den Kügelchen absonderte, so kam er bald darauf, feine Glaskugeln nach Art der Spiegel inwendig mit der Perlenessenz zu überziehen. So fertigt man noch heute die unächten Perlen.

Die Gestalt der Perlen ist bald kugelrund, bald olivenförmig, bald mandelförmig, bald endlich kreisrund oder platt. Die Perlen werden aus Glasröhren von verschiedener Dicke geblasen. Das Ausbrechen der Oeffnungen bei den feinen Sorten geschieht wechselsweise mit den Röhren selbst, deren eine immer zu diesem Ende an die bereits geformte Perle angeschmolzen wird. Die meisten Perlen werden rund gemacht; die sogenannten Kropfperlen aber erhalten die Auswüchse dadurch, dass der Arbeiter mit dem an dem einen Ende rothglühenden Glasrohre die Perle schnell berührt und so das Hervorragende auswärts zieht oder einzelne Stellen der Glaskügelchen an die Flamme hält und schwach in die Röhre bläst, wodurch kleine Erhöhungen entstehen. Sind die Perlen so weit fertig, so wird ihre innere Fläche mit Perlenessenz überzogen.

Es gehören mehr als 8000 Fische dazu, um ein Kilogrm. Schuppen zu erhalten und diese geben noch nicht ganz 120 Grm. der Perlenessenz, so dass mithin 40 000 Fische zu einem Kilogrm. dieser Essenz erforderlich sind. Man schuppt blos die weissen silberglänzenden Schuppen von den Fischen ab, weicht sie einige Stunden in frisches Wasser ein, um den an den Schuppen sitzenden Schleim abzusondern, bringt dann die Schuppen in einen Mörser mit Wasser und reibt sie eine Viertelstunde lang durch; darauf presst man die Flüssigkeit durch ein leinenes Tuch und lässt sie ruhig stehen. Die Perlenessenz scheidet sich am Boden der Gläser aus; sie wird nochmals mit Wasser ausgewaschen und darauf mit etwas Ammoniak und Hausenblasenlösung gemischt, aufbewahrt. Durch den Zusatz des Ammoniaks soll das Verderben der Flüssigkeit verhütet werden.

Um die Perlen auf ihrer Innenseite mit dieser Essenz zu überziehen, saugt man mit einer zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre etwas Essenz auf, bringt die Spitze in die Oeffnung einer Perle und bringt etwas Flüssigkeit in dieselbe; man bewegt sie dabei nach allen Seiten, damit sie die Perle überall überziehe, dann mischt man sie in einem mit Pergament überzogenen Siebboden und schüttelt sie beständig, bis sie trocken sind. Nun kommen die Perlen in den Trockenraum. Um sie dauerhafter und schwerer und die Perlenmasse an der inneren Seite haltbarer zu machen, füllt man sie noch mit Wachs aus. Die mit Wachs angefüllten Perlen werden durchbohrt und zum Verkaufe auf Fäden gezogen. In die rothen Perlen, welche die Korallen nachahmen sollen, in die gelben u. s. w. werden mit arabischem Gummi angemachte Farben, in die metallisch glänzenden Marcasit- oder Spiegelperlen wird eine leichtflüssige Legirung eingeblasen.

Hyalographie. Das Aetzen in Glas ist i. J. 1670 von dem Nürnberger Künstler Heinrich Schwankhardt (oder Schwanhard) erfunden worden. Uebergiesst man Flussspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich beim Erwärmen Fluorwasserstoffsäure HF, welche, wenn sie mit Glas zusammenkommt, sich mit der Kieselsäure des Glases umsetzt zu Fluorsilicium SiF_2, welches zum grössten Theile entweicht, und zu Wasser. Auf den angegriffenen Stellen bleiben die übrigen Bestandtheile des Glases als ein lockeres Pulver zurück, welches mit Leichtigkeit hinweggenommen werden kann. Die erste Idee, auf Glasplatten zum Abdrucken sich eignende Zeichnungen einzuätzen, rührt von Hann zu Warschau (1829) her. Vor ungefähr 40 Jahren ist der Glasdruck oder die Hyalographie von Böttger und Bromeis wieder angeregt und in der k. k. Staatsdruckerei in Wien durch deren früheren Vorstand von Auer weiter ausgebildet worden. Zu Aetzungen in Glas lässt sich der gewöhnliche Aetzgrund für Metalle nicht wohl verwenden, da er durch die Flusssäure von der Glasplatte abgelöst wird. Nach der Methode Piil's besteht der zweckmässigste Radirgrund aus einer Auflösung eines geschmolzenen Gemenges von Asphalt und Wallrath in Terpentinöl (Strichgrund) oder eines Gemenges von 1 Th. Asphalt mit 1 Th. Colophonium und so viel Terpentinöl, bis die Masse ungefähr Syrupconsistenz erhält (Deckgrund). Die zu ätzende Glasplatte wird mit dem Aetzgrund überzogen, mit einem Wachsrande oder mit in Wachs getauchten Holzleisten umgeben, damit man die flüssige Flusssäure aufgiessen kann, welche man so lange einwirken lässt, bis die feinsten Striche die hinreichende Tiefe erlangt haben. Man entfernt hierauf die Flusssäure, wäscht die Glasplatte mit Wasser, trocknet sie sorgfältig, überzieht die hinreichend tief geätzten Stellen mit Aetzgrund und lässt auf die noch tiefer zu ätzenden frische Flusssäure einwirken, wodurch bei regelrechter Wiederholung eine genügende Abstufung in der Tiefe der einzelnen Striche erzielt werden kann. Während Bromeis und R. Böttger angeben, dass bei der vollkommenen Gleichmässigkeit der Glasmasse ein Unterfressen weit weniger zu fürchten sei, als bei Kupfer oder Stahl, machte man in Wien die Beobachtung, dass die Flusssäure mehr als jedes andere Aetzmittel die Eigenschaft habe, sich zwischen der Platte und dem Aetzgrunde „einzukeilen", in welcher Eigenschaft hauptsächlich auch der Grund liege, dass die Hyalographie bis jetzt noch keine rechte praktische Anwendung gefunden habe. Die geätzte Platte wird durch Erwärmen und Behandeln mit Terpentinöl von dem Deckgrunde befreit. Zum Abdrucken eignet sich die lithographische Presse vorzugsweise. Damit die Platte unter der Presse nicht springe, kittet man sie auf eine grössere gusseiserne oder hölzerne Platte. Als Kitt wendet man für grössere Platten ein Gemenge von frischgebranntem Gyps und Leim an, für kleinere dagegen benutzt man mit Vortheil ein Gemisch von Pech und Bolus. Die Zeichnungen der Platten werden ausserordentlich rein und zart wiedergegeben, jedoch leiden sie an einer gewissen Härte und Starrheit, was bei dem Glas schwer zu beseitigen sein möchte, während bei Anwendung von Kupfer und Stahl mit dem Grabstichel nachgeholfen werden kann. Scheint auch das Glas als Material für Kunstleistungen nicht sehr geeignet, so wird es sich doch vortheilhaft für die Herstellung von Landkarten, Banknoten u. s. w. verwenden lassen. Das Glasätzen zu dekorativen Zwecken wird gleichfalls mit Fluorwasserstoffsäure ausgeführt. Nach dem Verfahren von Tessié du Motay erzeugt man die Säure am besten in einem Bade aus 250 Grm. Fluorwasserstoff-Fluorkalium, 1 Liter Wasser und 250 Grm. gewöhnlicher Salzsäure. Zum Mattätzen und zum Mattschreiben auf Glas empfiehlt Kessler

eine Lösung von Fluorammon, die in der That zum Etiquettiren von Flaschen, Cylindern, Röhren u. s. w. gute Dienste leistet (vgl. J. 1884. 625).

Tilghman's Sandstrahlmaschine. C. Tilghman bedient sich zum Aetzen sowohl von Glas als irgend welchem spröden Material eines mit Heftigkeit auf die Fläche des betreffenden Gegenstandes geschleuderten Sandstrahles (Sandstrahlgebläse). Demselben wird die Geschwindigkeit entweder durch bewegte Luft, oder, namentlich im Fall bedeutendere Wirkungen erzielt werden sollen, durch einen Dampfstrahl ertheilt. Letzter durchströmt eine Hülse, in deren Achse sich das Sandzuführungsrohr befindet. Durch die Gewalt des durchströmenden Dampfes wird aus dem inneren Rohre der Sand herausgerissen und auf die zu ätzende Fläche geschleudert. Während spröde Materialien von dem so hervorgebrachten Sandstrahl angegriffen werden, setzen elastische oder zähe Körper der reibenden Gewalt des Sandes einen ungleich grösseren Widerstand entgegen. Es ist daher möglich, bei Anwendung von Schablonen aus Kautschuk, Schmiedeeisen u. s. w. beliebige, den freigelassenen Stellen der Schablone entsprechende Figuren zu ätzen. Werden Negative auf Glasplatten copirt, welche mit zur Darstellung der sogenannten Kohlebilder dienenden Chromsäure-Leimlösung überzogen sind, so bilden die nach dem Abwaschen der belichteten Platte stehen bleibenden Partien des Leimüberzuges eine Schablone, welche gestattet, die entblössten Stellen des Glases mittels des Sandstrahles zu ätzen. Copirt man statt auf eine mit Leim-Chromsäurelösung überzogene Glasplatte auf einen ebenso präparirten Harzkuchen, so kann mittels des Sandstrahles aus diesem eine Matrize hergestellt werden, deren galvanoplastischer Abdruck zur Wiedergabe der Photographie dienen kann. Nur wo zarte und scharfe Zeichnung, wie etwa beim Graduiren von Messinstrumenten, erforderlich ist, wird man der Flusssäure nach wie vor nicht entbehren können.

Technologie der Thonwaaren.

a) *Der Thon und dessen Bildung.*

Der Verwitterungsprocess und die Bildung des Thones. In Folge der gegenseitigen Beziehungen, welche zwischen der festen Erdrinde und der atmosphärischen Luft ununterbrochen stattfinden, werden die Gesteinsmassen allmählich zerstört und zertrümmert. Diese Zerstörung, durch die Luft und deren ewig wechselnde Zustände bedingt, nennt man den Verwitterungsprocess. Die Ursachen desselben sind theils mechanischer, theils chemischer Art. Zu den ersteren sind zu rechnen: Temperaturwechsel, Frost, die mechanische Kraft des Wassers durch Fall (Regen, Strömung bei fliessendem Wasser); zu den chemischen Ursachen gehören die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, der Kohlensäure der Luft und des Wassers.

Der Temperaturwechsel bewirkt zunächst eine Zerklüftung und Lockerung der Gesteinsmassen. Das von den Gesteinen aufgenommene Wasser ist in Folge von Eisbildung während der kalten Jahreszeit ein energisches Zertrümmerungsmittel. Die mechanische Wirkung des fallenden Wassers kommt dann erst in Betracht, wenn die Lockerung der Gesteine aus mechanischen oder aus chemischen Ursachen schon einen gewissen Grad erreicht hat. Von weit mächtigerem Einflusse indessen sind die chemischen Einwirkungen auf die Gesteine; der Sauerstoff führt Sulfide in Sulfate, Ferroverbindungen in Ferrikörper über, das Wasser bildet mit zahlreichen Stoffen unter Volumenzunahme Hydrate und Silicate und führt Anhydrid in Gyps über. Durch die fortgesetzte Einwirkung des Wassers werden nach und nach die beständigsten Mineralien, selbst der Feldspath, dissociirt und Bestandtheile desselben in Wasser löslich gemacht. Neben dem Wasser ist unstreitig die in der Luft und in allem Wasser sich findende Kohlensäure das mächtigste Mittel der Verwitterung, indem diese Säure in wässeriger Lösung alle in den Gesteinen vorkommenden unlöslichen Carbonate (Spatheisenstein, Kalkstein, Dolomit u. dgl.) und Phosphate (Apatit, Phosphorit) allmählich löst. Das schliessliche Resultat der Verwitterung ist mithin stets eine mechanische Zerstörung und chemische Zersetzung der Gesteine in der Richtung, dass ein Theil der Bestandtheile derselben im Wasser gelöst wird und der Rest, als nicht weiter verwitterbar, jene Schuttmassen bildet, welche das Material der geschichteten Formation ausmachen. Dieser Rest bleibt entweder unverändert als lockere und lose Schuttmasse dort liegen, wo er sich bildete, oder er gibt durch Einsickerung einer Bindemittellösung zu einer Rückbildung festen Gesteins (Sandstein, Breccien, Schiefer) Veranlassung, oder endlich, und dies ist der am häufigsten vorkommende Fall, werden die Schuttreste von ihrer primären Bildungsstätte fortgeführt und durch

Wasser einem Schlämmprocesse unterworfen, wodurch eine Trennung der gröberen Theile von den feineren und der leicht aufschlämmbaren von den schwereren vor sich geht.

Thon und dessen Verarbeitung.

Bekanntlich treten die feldspathigen Mineralien neben Quarz und Glimmer als Gemengtheile der gneisartigen, granitischen und porphyrartigen Gesteine auf. Der Kaliumfeldspath $K_2Al_2Si_6O_{16}$ (mit 65,4 Kieselerde, 18 Thonerde und 16,6 Kali) führt den Namen Orthoklas; ist das Kalium durch Natrium vertreten, so heisst der Feldspath Albit $Na_2Al_2Si_6O_{16}$. Viele Feldspathe enthalten Baryum. Wenn der Feldspath (oder manche Varietäten von Amphibol und Pyroxen) dem Verwitterungsprocess unterliegt, so wird Kaliumsilicat frei, welches vom Wasser aufgenommen und fortgeführt, zum Theil aber auch durch Kohlensäure zersetzt wird, wodurch sich Kieselsäure ausscheidet, während Kaliumcarbonat gelöst wird. In Folge dieser Zersetzung ist dem Rückstand stets unverbundene (in Kali lösliche) Kieselerde beigemengt, welche auch zuweilen zur Bildung von Opal, Chalcedon und Hornstein Veranlassung gab[1]).

Thon.

Das zurückbleibende Aluminiumsilicat bildet den sogenannten Thon. Befindet sich das Aluminiumsilicat neben Kieselerde als nicht weiter verwitterbarer Rest auf der ursprünglichen Bildungsstätte, so spricht man von primärem Thon. Derselbe gibt, mit Wasser angerührt, nur eine sehr wenig plastische Masse; man nennt ihn Kaolin oder Porzellanerde; sie findet sich häufig in Trümmern des Urgebirges, mit Quarz und auch mit Glimmer u. dgl. gemengt, was ihre Bildung aus dem Feldspath eines Granits, eines Porphyrs u. s. w. anzeigt.

Kaolin oder Porzellanerde.

Wenn diese Thonart durch Ueberschwemmungen fortgerissen und unterwegs eine natürliche Aufbereitung erfahren hat, wodurch die gröberen und fremdartigen Beimengungen getrennt und die eigentlichen Thonbestandtheile in concentrirter Form in fein geschlämmtem Zustande sich wieder ablagert, so entstehen die Thone auf secundärer Lagerstätte, welche mit Wasser angerührt, eine plastische Masse bilden.

Allgemeines über Thonarten.

Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Kaoline und Thone ist selbstverständlich eine sehr verschiedene, schon aus dem Grunde, weil sich darin ausser der eigentlichen plastischen Substanz die vorhin erwähnten mechanischen Beimengungen finden. Die Verwitterung des Feldspathes zu Kaolin lässt sich durch folgendes Schema verdeutlichen:

$$K_2Al_2Si_6O_{16} + 2H_2O = H_2Al_2(SiO_4)_2 \cdot H_2O + K_2Si_4O_9,$$

welches letztere sich zum Theil in der Weise zersetzt, dass Kieselsäure ausgeschieden wird und eine lösliche Verbindung (von der Zusammensetzung des Wasserglas) zurückbleibt. Bekannte Fundorte, auf welchen die Porzellanerde bauwürdig angetroffen wird, sind 1) im Königreiche Bayern die Umgegend von Aschaffenburg (Spessart), ferner Stollberg, Diendorf, Oberedsdorf und einige andere Ortschaften im Regierungsbezirke Niederbayern; ausserdem bei einigen Orten Oberfrankens (Schwefelgosse, Brand, Niederlamitz, Göpfersgrün) und der Oberpfalz (Beratzhausen und Ehefeld bei Amberg). Die bei Wegscheid in Niederbayern sich findende und durch Verwitterung von Gneis entstandene wird gewöhnlich Passauer Porzellanerde genannt. Material der Porzellanfabrik zu Nymphenburg. 2) Im Königreiche Preussen, Morl und Trotha bei Halle; zersetzter Porphyr. Material der Berliner Porzellanfabrik. 3) Im Königreiche Sachsen, Aue bei Schneeberg (gegenwärtig erschöpft) und Seilitz bei Meissen. Erstere ist durch Verwitterung von Granit, letztere aus Porphyr entstanden. Die Seilitzer Erde wird auf der Meissner Porzellanfabrik verarbeitet. 4) In Oesterreich, Brenditz in Mähren, Zedlitz bei Karlsbad in Böhmen, Prinzdorf in Ungarn. 5) In Frankreich, St. Yrieux bei Limoges; zerstörtes Gneisgebirge. 6) In England, St. Austle in Cornwall; verwitterter Granit. Der *cornish stone*, der in den Thondistrikten Englands eine grosse Rolle spielt, ist halb verwitterter Pegmatit, eine aus Orthoklas und Quarz gemengte Felsart. Er findet sich zu Tregoning-Hill bei Helstone und zeichnet sich durch seinen Gehalt an kieselsaurem Kali aus, weshalb er auch zur Glasur verwendet werden kann. 7) In den Vereinigten Staaten (namentlich in Pennsylvanien und New-Jersey). 8) In China und Japan.

Es liegt in der Natur der Sache, dass je nach der Natur des Muttergesteins, durch dessen Verwitterung der Thon entstanden ist, der Thon mit fremden Substanzen verunreinigt sein muss. Nach H. Seger lassen sich die primären Thone als Gemenge dreier verschiedener Stoffe ansehen, nämlich aus Quarzpulver, unverwitterten Feldspathresten und der eigentlichen Thonsubstanz. Von der Qualität und Quantität dieser Körper, so wie von dem sehr verschiedenen Verhältnisse zwischen den Hauptbestandtheilen eines jeden Thones — Kieselsäure und Thonerde — rühren die grossen Verschiedenheiten in den Eigenschaften des Thones her. Die in den geringeren Thonarten sich findenden Verunreinigungen sind: Sand (theils in Form von wirklichem Quarzsandstein, von in Kali löslicher Kieselsäure, theils auch Trümmer unzersetzter Mineralien), Barytverbindungen, Magnesium- und Calciumcarbonat, Eisenoxyd, Schwefelkies und organische Ueberreste.

1) So finden sich z. B. in der Porzellanerde von Obernzell bei Passau (in Niederbayern) Knollen von Opal und Halbopal; auch der sogenannte Knollenstein in dem zersetzten Porphyr der Umgegend von Halle dürfte auf ähnliche Weise entstanden sein.

Bei der Untersuchung von Thonen behandelt H. Seger die Probe mit concentrirter Schwefelsäure; dadurch wird die Thonsubstanz zersetzt, Quarz und Feldspath bleiben zurück. Die nachbenannten Kaoline hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile	Kaolin von Ledetz	Kaolin von Kottiken	Kaolin von Tremosna	Kaolin von Zettlitz	Kaolin von Lettin	Kaolin von Kaschkau	Kaolin von Sennewitz	Masse der kgl. Porzellan-Manufactur
Thonsubstanz	88,26	87,41	90,29	96,55	74,09	78,51	63,77	54,92
Quarz	3,08	6,40	4,08	2,30	17,21	20,90	35,50	23,52
Feldspath	8,66	6,19	5,63	1,15	8,70	0,59	0,73	21,56
Thonsubstanz: Kieselsäure	45,36	44,76	45,98	45,36	45,63	45,00	45,30	45,46
Thonerde	39,58	39,65	39,36	39,71	38,08	39,32	37,15	37,35
Eisenoxyd	0,92	0,72	0,73	1,13	0,88	0,75	1,29	1,07
Magnesia	0,20	0,34	0,45	—	0,66	0,28	0,78	0,73
Kali	0,21	0,02	0,99	1,24	1,84	0,53	2,02	2,57
Wasser	14,02	14,07	13,28	13,32	13,32	14,20	13,11	12,74

Technisch wichtige Eigenschaften des Thones.

Für die technische Verarbeitung des Thones wichtige Eigenschaften sind Farbe, Plasticität (Bindevermögen) und Feuerfestigkeit. Im Naturzustande ist die Farbe des Thones eine weisse, gelbliche, bläuliche oder graugrüne. Reiner Thon ist weiss; die Farben rühren daher von Beimengungen her. Weisser Thon

Farbe.

enthält zuweilen geringe Mengen von Eisenoxydul und wird nach dem Brennen gelblich oder röthlich, farbiger dagegen, dessen Färbung von der Gegenwart organischer Substanzen herrührt, brennt sich häufig durch Verflüchtigung der Verunreinigungen weiss. Die übrigen gefärbten Thone verändern beim Brennen ihre Farbe und werden röthlich oder röthlichgelb.

Plasticität.

Die Plasticität eines Thones wird am meisten beeinträchtigt durch Sand, weniger durch Kalk, am wenigsten durch Eisenoxyd. Thone, die im hohen Grade bildsam sind, nennt man fett und lang (weil sie im angemachten Zustande sich schlüpfrig anfühlen und sich ziehen lassen, ohne sofort abzureissen); den Gegensatz bilden die mageren und kurzen Thone, die sich rauh anfühlen, leicht abreissen und nur wenig Bildsamkeit besitzen (J. 1873. 486; 1878. 610).

Von plastischen Thonen mögen angeführt werden die weissen Thone von Ebernhahn (1), Baumbach (2), Bendorf (3), Lämmersbach (4) und Höhr (5), sämmtlich aus dem sogen. Kannenbäckerlande, ferner ein magerer (6) und ein fetter (7) weisser Steinzeugthon französischen Ursprunges:

Bestandtheile	1	2	3	4	5	6	7
Thonsubstanz	71,22	76,30	39,71	66,23	54,73	44,63	71,54
Quarz	24,03	22,40	57,15	31,42	41,77	52,77	25,97
Feldspathreste	4,75	1,30	3,14	2,35	3,50	2,60	2,49
Thonsubstanz: Kieselsäure	46,62	47,44	47,44	47,39	47,45	45,99	45,75
Thonerde	36,01	37,21	35,74	36,40	37,88	38,08	35,77
Eisenoxyd	1,39	1,68	1,94	1,52	1,41	2,44	2,94
Kalk	—	Spur	Spur	—	—	Spur	—
Magnesia	0,73	0,79	0,88	0,51	0,71	1,19	0,78
Kali	3,47	4,22	3,85	3,96	4,08	2,36	1,24
Glühverlust	10,19	9,69	9,52	9,92	9,00	10,76	13,70

Wie Seger hervorhebt, gibt somit die chemische Zusammensetzung keine Anhaltspunkte zur Beurtheilung der scharf hervortretenden Verschiedenheiten in dem Grad der

Plasticität, welche bei den Kaolinen bekanntlich sehr gering ist, selbst bei meist beträchtlich höherem Gehalt an reinem wasserhaltigem Thonerdesilicat. Es scheint demnach die Eigenschaft der Plasticität nicht einer bestimmten chemischen Verbindung eigenthümlich zu sein, sondern nach dem Grade der mechanischen Zertheilung und der Art der molecularen Lagerung bei Stoffen gleicher chemischer Zusammensetzung schwanken zu können, und ist der Grad der Plasticität vielleicht bereits in der Structur der Gesteine, welchen der Thon seine Entstehung verdankt, begründet.

Eintheilung der Thonarten. Die Thonarten, welche in der Keramik Anwendung finden, pflegt man einzutheilen in 1) feuerfeste (Kaolin und plastischer Thon), 2) schmelzbare (gemeiner Töpferthon, Walkererde), 3) kalkige (Mergel, Lehm), 4) ockerige Thone (Röthel, Bolus, Ocker). — Neben der oben angeführten Porzellanerde (Kaolin) ist der feuerfeste Thon (Porzellanthon, Kapselthon, Pfeifenthon, plastischer Thon) die wichtigste Thonart; er ist verschieden gefärbt, sehr zähe, im hohen Grade plastisch, brennt sich weiss und ist im Porzellanofenfeuer nicht schmelzbar. Gewöhnlich kommt er in tertiären Ablagerungen vor, bald ist er von anderen Thonarten, bald von Quarzsandmassen, zuweilen von Braunkohlenlagern begleitet. Die Lager bei Klingenberg am Main (in Unterfranken), am Rhein (Coblenz, Cöln, Lautersheim und Vallendar), Wiesloch in Baden, Bunzlau in Schlesien, Schwarzenfeld (bei Schwandorf), Amberg, Kemnath und Mitterteich in Bayern, Grossalmerode in der Provinz Hessen-Nassau, zu Colditz und Hubertusburg in Sachsen, zu Einberg bei Coburg, in der Gegend von Namur in Belgien, bei Dreux in Frankreich, Devonshire und Stourbridge in England sind die bekanntesten. Thone von demselben Lager und von der nämlichen Grube zeigen oft bedeutende Verschiedenheiten in ihrem pyrometrischen Verhalten.

Töpferthon. Von den übrigen Thonabarten seien folgende speciell angeführt: 1) der gemeine Töpferthon besitzt die meisten äusseren Eigenschaften des plastischen Thones; viele Arten desselben fühlen sich weich an und bilden mit Wasser eine ziemlich zähe Masse, allein sie sind zerreiblicher und zertheilen sich weit leichter im Wasser. Häufig ist der Töpferthon stark gefärbt und behält seine Farbe auch nach dem Brennen bei. Meist braust er schon mit Salzsäure etwas auf und macht dann den Uebergang zu dem Mergel. In Folge seines Gehaltes an Kalk und Eisenoxyd schmilzt er je nach der Menge dieser Beimengungen bei höherer oder niedrigerer Temperatur zu einer dunkelgefärbten, schlackenähnlichen Masse. Er findet sich vorzüglich in den jüngsten Gebilden der Erdrinde.

Walkererde. Die Walkererde ist eine weiche zerreibliche Masse und rührt von der Verwitterung von Diorit und Dioritschiefer her. In Wasser zerfällt sie zu einem zarten Pulver und bildet einen nicht plastischen Brei. Auf ihrer Eigenschaft, sich in Wasser fein und schnell zu zertheilen und in diesem Zustande Fette zu absorbiren, beruht ihre Anwendung zum Fleckausmachen, zum Walken des Tuches u. dgl. Sie findet sich bei Riegate in Surrey, bei Maidstone in Kent; zu Vaels bei Aachen, Rosswein in Sachsen, dann in Hessen (in der Nähe von Cassel), Böhmen, Schlesien, Mähren, Steiermark. Man verwendet sie auch in der Buntpapier- und Tapetenfabrikation als Zusatz zum Ultramarin.

Mergel. Der Mergel ist ein mechanisches Gemenge von Thon und Calciumcarbonat, welches mitunter auch Sand (Sandmergel) und andere zufällige Beimengungen enthält. Derjenige, der überwiegenden Kalk enthält, heisst Kalkmergel, der mit vorwaltendem Thongehalt Thonmergel. In Wasser zerfällt er zu Pulver und bildet eine teigige, nicht zusammenhängende Masse. Mit Säuren braust er stark auf, wobei sich oft mehr als die Hälfte seines Gewichtes löst. Er schmilzt leicht. Der Mergel ist besonders dem jüngeren Flötzgebirge eigen und findet sich in den Gebilden des bunten Sandsteins und Keupers, auch in der Lias- und Kreideformation. Einige Arten des Mergels werden zu Töpferwaaren benutzt, die nicht stark gebrannt werden. Seine Hauptanwendung findet der Mergel in der Landwirthschaft als Düngemittel[1]).

Lehm. Der Lehm (Leimen, Löss, Ziegelthon) macht den Uebergang vom Thon zum Sande. Er ist ein mit Quarzsand und mehr oder weniger Eisenocker, zuweilen auch mit Kalk gemengter Thon von gelber oder bräunlicher Farbe, die nach dem Brennen in Roth übergeht. Er bildet mit Wasser eine wenig plastische Masse und ist nicht sehr feuerbeständig. Der Lehm ist die verbreitetste Formation des Thones und, indem er besonders in den jüngsten Ablagerungen der Erdrinde nahe an der Oberfläche vorkommt, von grossem Einfluss auf die Lockerheit des Bodens. Dem Lehm ähnlich ist der Letten, der in vielen tertiären und Flötzformationen sich findet. Der in den Rheingegenden in grossen Massen angeschwemmte Löss ist eine Art feinen

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 232. 159.

Lehms. — Der Lehm findet Anwendung zu Backsteinen und Ziegeln, zu dem Pisébau, zum Vermauern der Steine bei Brandmauern, Schornsteinmauern, wobei er aber nicht wie der Kalkmörtel die Steine zu einem Ganzen verbindet, sondern nur die Fugen ausfüllt[1]).

F. Fischer (J. 1878. 646) hat zwei der Kreideformation bei Hannover angehörende Ziegelthone untersucht. Die bei 120° getrockneten Thone hatten folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile	Stöcken		Lindener Berg	
	Gesammt	Unlöslich in H_2SO_4	Gesammt	Unlöslich in H_2SO_4
Kieselsäure (SiO_2)	54,01	18,81	59,91	37,17
Thonerde (Al_2O_3)	27,98	0,68	17,96	1,79
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	2,10	Spur	1,09	Spur
Kalk (CaO)	2,85	—	8,21	Spur
Magnesia (MgO)	0,65	—	0,41	—
Alkalien	0,68	—	0,41	—
Kohlensäure (CO_2)	1,94	—	6,02	—
Schwefelsäure (SO_3)	0,56	—	0,46	—
Wasser	9,03	—	5,64	—
	99,80	19,69	100,11	39,30

Berechnet man nach dem Vorschlage von Seger den in Schwefelsäure löslichen Theil als Thonsubstanz, bei dem unlöslichen Theile aber für je 1 Th. Thonerde 3,51 Th. Kieselsäure als den feldspathartigen Mineraltrümmern entstammend, so ergibt sich folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile		Stöcken	Lindener Berg
Quarz		16,42	30,90
Feldspathartige Mineraltrümmer		3,27	8,40
Thonsubstanz		80,31	60,70
Thonsubstanz	Kieselsäure	43,83	37,21
	Thonerde	33,99	26,46
	Eisenoxyd	2,61	1,77
	Kalk	3,55	13,43
	Magnesia	0,80	0,67
	Alkalien	0,84	0,67
	Kohlensäure	2,42	9,83
	Schwefelsäure	0,70	0,73
	Wasser	11,26	9,23

Da das kohlensaure und schwefelsaure Calcium doch wohl nicht zu der eigentlichen Thonsubstanz gehört, da ferner das kohlensaure Calcium einen unverkennbaren Einfluss auf den Brennprocess ausübt, so sind diese besonders aufzuführen. Es ergibt sich dann für beide Thone folgende Zusammensetzung:

1) Im Anhange sei hier die Infusorienerde (Kieselguhr) erwähnt, die bei Oberohe im Amt Bergen (Provinz Hannover) vorkommt und massenhaft zur Fabrikation von Dynamit, Ultramarin, Wasserglas, Emaillen und Glasuren, als Polir-, Schleif- und Putzmittel, als Füllstoff für Siegellack, Papier und Seifen, zu leichten Ziegeln, zu Steinkitt, als Wärmeschutzmittel u. s. w. Verwendung findet.

Bestandtheile	Stöcken	Lindener Berg
Quarz	16,42	30,90
Feldspathartige Mineraltrümmer	3,27	8,40
Kohlensaures Calcium	4,45	14,10
Schwefelsaures Calcium	0,95	0,82
Thonsubstanz	74,91	46,78
Thonsubstanz: Kieselsäure	46,96	48,83
Thonsubstanz: Thonerde	36,42	34,81
Thonsubstanz: Eisenoxyd	2,80	2,37
Thonsubstanz: Magnesia	0,87	0,89
Thonsubstanz: Alkalien	0,91	0,89
Thonsubstanz: Wasser	12,04	12,21

Einige Thone enthalten auch Mangan, Kobalt, Baryt, Titan, Vanadin, Molybdän und Gold.

Verhalten der Thone bei der Bearbeitung. Den Wassergehalt geben die Thone theils beim Trocknen ab, wobei sie nach Seger eine lineare Schwindung bis 11,5 Proc. zeigen, theils aber erst bei höherer Temperatur. Durch den Verlust dieses erst bei Glühhitze entweichenden Hydratwassers verliert der Thon seine Aufschlämmbarkeit sowie Plasticität dauernd und bildet eine steinartige, sehr poröse und noch leicht zerreibliche Masse. Mit steigender Temperatur wird er dichter, härter, klingend, hat aber noch einen erdigen Bruch; die Kieselsäure treibt dann die Kohlensäure, das Chlor und die Schwefelsäure aus, bildet mit den Alkalien, dem Kalk, der Magnesia, und dem Eisenoxyd Silicate und diese geben mit dem Thonerdesilicat leichtflüssige Doppelsilicate, der Thon sintert mehr und mehr, bis er schliesslich schmilzt. Obgleich das specifische Gewicht der Thonsubstanz nach den Versuchen von Laurent beim Erhitzen von 100° bis Dunkelrothglut von 2,47 bis 2,70 steigt, dann aber bei Weissglut wieder auf 2,48 fällt, nimmt doch die Dichte der ganzen Ziegelsteine durch Abnahme der Poren mit steigender Temperatur zu. Karmarsch fand, dass frisch geformte Steine von 262 Millim. Länge, 130 Millim. Breite und 61 Millim. Dicke schwanden:

	Länge	Breite	Dicke.
Durch Trocknen	7,25	10,75	9,75 Proc.
Durch Trocknen und schwaches Brennen	8,50	13,00	14,75 „
Durch starkes Brennen zu Klinker	11,75	23,00	19,75 „

Aron fand eine lineare Schwindung von 0,3 bis 4,1 Proc. bei Rothglut und 1,2 bis 8 Proc. bei Weissglut; die Steine schwanden um so weniger, je gröber die Korngrösse des darin enthaltenen Quarzsandes war.

Ein Ziegelthon, der die Eigenschaft, beim Brennen zu zerfallen oder doch zu reissen, so hochgradig zeigte, dass die Menge der brauchbaren Steine selbst bis auf 5 Proc. herunterging, hatte nach C. Holthof folgende Zusammensetzung:

Unzerlegbarer Rückstand, Sand	47,88
Chemisch gebundene Kieselsäure	8,89
Thonerde	3,71
Eisenoxyd	1,23
Eisenoxydul	0,86
Kalk	17,91
Magnesia	1,28
Kali	0,68
Natron	0,17
Phosphorsäure	0,16
Schwefelsäure	0,06
Kohlensäure	14,39
Wasser	2,88
	100,00

Derselbe enthielt demnach 46 Proc. Quarz und Mineraltrümmer, 31 Proc. kohlensaures Calcium und nur 12 Proc. Thonsubstanz. Infolge des hohen Gehaltes an Quarz, der sich beim Glühen bekanntlich ausdehnt, zeigten diese Steine auch keine Schwindung beim Brennen, sondern eine Längenausdehnung von 1 Proc. Durch Zusatz von 10 bis 20 Proc. fetten Thon wurde dieser Uebelstand gehoben.

Das Verhalten der beiden genannten hannoverschen Thone gegen Wasser und 2proc. Salzsäure zeigte z. B., dass das Eisenoxyd vollständig, der Kalk aber wenigstens grösstentheils durch den *Brennprocess* unlöslich geworden sind; das durch Austreiben der Kohlensäure gebildete Calciumoxyd hatte demnach bereits mit der Kieselsäure und der Thonerde Verbindungen gebildet, die in verdünnter Salzsäure nur noch theilweise löslich waren. 100 Th. Thon vor (I) und nach dem Brennen (II) gaben an die genannten Lösungsmittel ab:

		Stöcken		Lindener Berg	
		I	II	I	II
Wasser		1,42	0,41	1,49	0,31
Salzsäure	Thonerde	2,12	1,23	2,38	3,08
	Eisenoxyd	0,32	0	0,20	0
	Kalk	2,76	1,10	8,19	1,14
	Schwefelsäure	0,56	0,45	0,48	0,48

Wie sehr die *Porosität* und die *Widerstandsfähigkeit* der aus demselben Thone hergestellten Ziegelsteine von der beim *Brennen* angewendeten Temperatur abhängen, bestätigen Versuche von *Daube*, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

	Schwach gebrannt	Mittelhart gebrannt	Hart gebrannt	Klinker
Aufnahme von Feuchtigkeit beim Eintauchen in Wasser . Proc.	16,2	16,5	16,4	1,6
Desgleichen in kochendes Wasser	18,0	19,3	19,0	2,6
Hierbei in Wasser gelöst ($CaSO_4$)	0,7	0,2	0,15	0,09
Gewichtsverlust in 10proc. Salzsäure	8,5	8,0	7,4	2,5
Desgleichen in Salpetersäure	5,0	4,9	4,0	0,6
Gewichtszunahme in Schwefelsäure durch Bildung von $CaSO_4$	1,2	1,2	0,9	0,8

Nach dem Behandeln mit Salzsäure zeigten die schwach und mittelhart gebrannten Steine starke Risse, die hartgebrannten nur feine Risse, während die Klinker unverändert geblieben waren.

Ein wesentlicher Gehalt des Ziegelthones an *kohlensaurem Kalk* in Stücken oder groben Körnern ist bekanntlich sehr schädlich. Nach H. *Seger* werden selbst Thone mit 30 Proc. kohlensaurem Kalk verwendet; doch zeigen diese stark kalkhaltigen Thone, namentlich nach schwachem Brande, eine grosse Neigung zum *Verwittern*. Hieraus erklärt sich auch, weshalb für *Dachziegel* die rothbrennenden, von kohlensaurem Kalk freien oder doch daran sehr armen Thone vorzugsweise Verwendung finden, während die kalkreichen, meist gelbbrennenden Thone sich hierzu gewöhnlich als völlig untauglich erweisen. Zwar haben kalkreiche Thone die schätzenswerthe Eigenschaft, dass sie sich leichter verarbeiten lassen; da sie aber im Feuer nicht nur Wasser, sondern auch Kohlensäure verlieren, so geben sie bei geringer Schwindung einen porösen Stein, aus dem aber nur schwierig Klinker herzustellen sind. Die Thone stehen eben nicht im Feuer, d. h. die Temperatur, bei welcher eine Erweichung, ein Schliessen der Poren und Bildung einer porzellanartigen, dichten Masse entsteht, und diejenige, bei welcher eine völlige Verflüssigung zu einer Schlacke erfolgt, liegen nahe bei einander, so dass im Allgemeinen eine grössere Uebung als bei andern weniger schnell erweichenden

Ziegeln dazu gehört, um „Schmolz“ zu vermeiden und gerade vollkantige Klinker zu erzeugen. Dieser Umstand erschwert sehr die Fabrikation wetterfesten Ziegelmaterials aus kalkreichen Thonen; man ist deswegen vielfach gezwungen, um richtige Formate einhalten zu können, bei Temperaturen stehen zu bleiben, welche den Steinen zwar die charakteristische gelbe Farbe ertheilen, wodurch die Versinterung des Kalkgehaltes mit den übrigen Bestandtheilen angezeigt wird, denselben aber noch ihren erdigen, stark wassersaugenden Bruch zu lassen. Derartige Fabrikate, vielfach fälschlich „Verblendklinker“ genannt, bilden die Hauptmenge des in Norddeutschland zur Façaden-Verblendung benutzten hellfarbigen Ziegelmaterials, wiewohl die grosse Porosität desselben es gerade für diesen Zweck sehr wenig geeignet macht. Soll aus solchen Thonen ein wirklich wetterfester Stein hergestellt werden, so darf der Gehalt an kohlensaurem Kalk 10 bis 15 Proc. nicht wohl überschreiten.

Färbungen beim Brennen. Wichtig ist oft die Eigenschaft des Calciumcarbonates, den gewöhnlichen eisenhaltigen Ziegelthon gelb oder gelbgrün zu färben. Während sich die reine Thonsubstanz weiss brennt, wird sie durch Eisenoxyd ziegelroth gefärbt, und zwar um so dunkler, je höher die angewendete Temperatur ist. Wird die Hitze noch weiter gesteigert, so wird die Färbung grünlich, schliesslich schwarz, nach Remele (J. 1868. 431) durch theilweise Bildung von Oxydul. Enthält der eisenhaltige Thon aber zugleich kohlensaures Calcium, so wird er bei schwachem Brande ebenfalls roth, bei beginnender Sinterung aber fleischroth, weisslich bis dunkelgelb, durch Bildung eines gelblichen basischen Silicates von Kalk und Eisenoxyd; bei vollständiger Verglasung tritt auch hier grüne bis schwarze Färbung ein. Nach Versuchen von Seger tritt diese Gelbfärbung in deutlicher Weise noch ein, wenn der Thon auf je 1 Proc. darin enthaltenes Eisenoxyd wenigstens 3 bis 3,5 Proc. kohlensauren Kalk enthält. Die Gelbfärbung tritt bei um so niedriger Brenntemperatur ein und ist um so heller, je mehr der Gehalt an kohlensaurem Kalk dieses Minimum übersteigt, entsteht erst bei um so höherer Temperatur und ist um so dunkler, ins Gelbrothe oder Gelbbraune fallend, je mehr sich derselbe dem angegebenen Verhältnisse nähert. Ist der Kalkgehalt ein geringerer, so vermag er zwar die rothe Färbung des Thones abzuändern, es gelingt jedoch nicht, reine gelbe Färbung aus dem Brande hervorgehen zu lassen, und es entstehen die unentschiedenen, wenig beliebten Zwischenfarben, welche die meisten ordinären Ziegelfabrikate zeigen, und welche für die Zwecke des Rohbaues ganz unbrauchbar sind. Dem entsprechend sind denn auch die Ziegel aus Stöcken hell ziegelroth, die vom Lindener Berge an der Oberfläche fast weiss, auf dem Bruche hellroth.

Ausblühungen. Nicht selten zeigen Ziegelsteine nach einiger Zeit weissliche, gelbe, grüne, selbst schwarze Ausschläge. Nach mehrfachen Untersuchungen von Seger bestehen die weissen Anflüge, namentlich bei schwachem Brande, aus den Sulfaten von Magnesium, Calcium und Natrium, aus Chlornatrium oder Natriumbicarbonat, welche schon im Thon enthalten, oder auch durch das Wasser, den angewendeten Kalkmörtel oder Cement zugeführt sind. Aron fand in einem rothen Stein, der einen dichten, weissen Anflug zeigte, 0,6 Proc. lösliche Salze, bestehend aus 14,80 Proc. Aetzkalk, 10,96 Gyps, 16,20 Bittersalz, 16,34 Kochsalz und 42,21 Glaubersalz.

Grüne Ausschläge auf hellfarbigen Steinen an feuchten Stellen bestehen meist aus Algenbildungen, oder sie sind bedingt durch einen Gehalt des Thones an Chrom. Verblendsteine aus Braunkohlenthon aus der Nähe von Wittenberg zeigten nach Seger theils über ganze Flächen sich ausdehnend, theils nur als Flecken, vornehmlich an Ecken und Kanten, nachdem sie einige Zeit den Einflüssen der Witterung ausgesetzt waren, sehr intensive goldgelbe, unter der Loupe als warzige Salzanhäufungen zu erkennende Ueberzüge, welche stellenweise in ein lebhaftes Gelbgrün bis Grasgrün übergingen. Einige derartig gefärbte Steine enthielten 0,16 Proc. in Wasser lösliche Salze, bestehend aus;

Kali	19,82
Natron	3,17
Kalk	3,24
Magnesia	3,34
Thonerde und Eisenoxyd	0,77
Vanadinsäure	29,43
Molybdänsäure	1,12
Schwefelsäure	15,70
Kieselsäure	2,07
Chlor	2,63
Wasser	18,25
Unlösliches	0,46
	100,00

Diese gefärbten Ausschläge bestanden somit im Wesentlichen aus vanadinsaurem Kalium, dessen gelbe Farbe durch Molybdänsäure theilweise in Grün und Blau verwandelt war. Reducirende Verbrennungsgase und hohe Temperaturen machen diese Vanadinverbindungen unlöslich und damit unschädlich. —

Schwarze Flecken bestehen meist aus Pilzen, die sich nur da ansetzen, wo der Mauerstein Auswitterungen von kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium zeigt.

Rauchgase. Ausser der Zusammensetzung des Thones und der Brenntemperatur ist auch die Beschaffenheit der Rauchgase von Einfluss, namentlich auf die Farbe der Ziegel. Seger (J. 1873. 497) hat bereits gezeigt, dass die dunkelrothe Färbung der Oberfläche gelber Steine durch die Aufnahme von Schwefelsäure bedingt wird, welche aus dem Schwefel des Brennmaterials entsteht. Das aus den Feuergasen der Porzellanöfen der Berliner Porzellanmanufactur niedergeschlagene Wasser enthielt z. B.

Bestandtheile in 1 Liter Wasser	Gutbrand im		Verglühbrand im Gasofen	
	Holzofen	Gasofen		
	4. Mai	16. Mai	10. Mai	11. Mai
Chlorwasserstoff	39mg	114mg	174mg	133mg
Schwefelsäure	153	384	318	408
Phosphorsäure	73	—	—	—
Eisenoxyd und Thonerde	8	17	22	—
Kalk	11	39	62	—
Magnesia	8	18	20	—
Kali	38 (Kali und Natron)	37	96 (Kali und Natron)	—
Natron		106		—
Chlorammoninum	—	47	128	—

Bei hoher Temperatur und unter Einwirkung reducirender Gase wird die Schwefelsäure wieder ausgetrieben, und die normale Färbung wieder hergestellt. (J. 1878. 668.) Ein rothgeflammter gelber Ziegelstein zeigte im Innern eine gleichmässige gelbe Farbe, war aber an denjenigen Stellen der Oberfläche, die dem Anschein nach hauptsächlich von den Feuergasen getroffen waren, dunkelroth gefärbt. Die Rothfärbung war bis zur Dicke von höchstens 2 bis 3 Millim. in die Masse eingedrungen. Die Analyse des rothgefärbten und des gelben Theiles ergab folgende Resultate:

	Rother Theil	Gelber Theil
Kieselsäure	53,96 Proc.	57,55 Proc.
Thonerde	10,29	11,98
Eisenoxyd	6,25	10,05
Magnesia	1,76	1,51
Kalk	16,70	17,85
Schwefelsäure	11,10	0,88

Einige Rothfärbungen scheinen von flüchtigen Eisenverbindungen herzurühren. Zuweilen bilden sich durch Einwirkung der Schwefligsäure des Brennmaterials, die dann rasch in Schwefelsäure übergeht, auf die Ziegel wasserlösliche Sulfate von Magnesium, Calcium u. dgl., die Veranlassung zu Ausblühungen geben, wenn sie nicht im weiteren Verlaufe des Brennprocesses durch hinreichende Hitze wieder zersetzt werden.

Der Einfluss der übrigen Bestandtheile der Verbrennungsgase auf die Färbung der Thone ist namentlich von Seger untersucht. Danach werden gelbbrennende, Eisen- und Kalk-haltige Thone bei vorherrschendem Gehalt der Feuergase an überschüssigem Sauerstoff bei Dunkelrothglut schmutzigroth, dann fleischroth und bei starker Rothglut gelb mit einem Stich ins Braune. Reducirende Gase (Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd) bewirken Schwärzung, welche bei Luftzutritt wieder in die für das Glühen in der Luft charakteristischen Farben zurückkehrt. Nach einer vorhergegangenen Reduction sind die durch die Wirkung von Sauerstoff wieder hervortretenden Farben jedoch heller, ins Weissliche oder Gelbgrüne gehend, als ohne eine solche. Eine zeitweilig reducirende Flamme im Ofen trägt demnach wesentlich dazu bei, die helle Farbe der kalkhaltigen Thone zu entwickeln. Kalkfreie, eisenhaltige Thone brennen sich bei überschüssigem Sauerstoff rein roth, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist. Reducirende Gase führen diese rothe Farbe, durch Reduction des Eisenoxydes in Eisenoxydul und metallisches Eisen in Sammetschwarz über. Werden diese schwarzen Steine an der Luft geglüht, so kehrt die rothe Farbe zurück, doch nicht so schön als bei ausschliesslich oxydirender Flamme, so dass hier zur Entwicklung reiner Farben die Einwirkung reducirender Gase vermieden werden muss.

Weiss- oder gelbbrennende, kalkfreie und eisenarme Thone erhalten durch reducirende Gase ebenfalls schwärzliche Färbung. Der Thon von Greppin zeigte sich unter der Einwirkung von reinem Wasserstoff nach dem Erhitzen bei dunkler Rothglut hellaschgrau und hatte einen Gehalt von 1,69 Proc. Eisenoxyd und 1,01 Proc. Eisenoxydul; nach längerem Erhitzen bei heller Rothglut war er dunkelaschgrau und enthielt 1,81 Proc. Eisenoxydul und 0,34 Proc. metallisches Eisen. Auch diese Graufärbung verschwindet unter Luftzutritt sehr schnell wieder, jedoch kommen nicht wieder die ursprünglichen Farben zum Vorschein, wie bei dem Glühen des Thones an der Luft, sondern merklich verblasst. Das Fleischroth, welches die niedrigen Temperaturen kennzeichnet, ist in weisslich gelb verwandelt, während bei höherer Temperatur ein reines Gelb erscheint. Wie bei dem ersterwähnten Thon muss demnach auch hier eine zeitweilig reducirende Atmosphäre im Ofenraum zur Entwicklung der gewünschten gelben Farbe beitragen. Bei überschüssigem Sauerstoff weissbrennende, eisenarme Thone werden durch reducirende Gase hellgrau, durch Glühen bei Luftzutritt wieder weiss.

Feuerfestigkeit. Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Thones auf sein Verhalten in höheren Temperaturen haben namentlich C. Bischof und Seger umfassende Versuche angestellt[1]). Bischof hebt hervor, dass das Schmelzen der Thone in der Bildung von Doppelsilicaten und Thonerdesilicat einerseits und einer kieselsauren Base andererseits besteht, die entweder Magnesia, Kalk oder Eisen, Kali oder Natron sein kann. Reines Thonerdesilicat ist in unseren gewöhnlichen Feuerungen schon unschmelzbar; es ist um so schwerer schmelzbar, je mehr Thonerde es enthält. Kommt dazu eine der genannten Basen, so nimmt mit deren Menge die Schmelzbarkeit stetig zu und zwar um so stärker, je mehr (bis zu einem gewissen Grade) gleichzeitig der Kieselsäuregehalt wächst. Berechnet man aus der Gesammtanalyse eines Thones,

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 228. 70.

wie viel Thonerde auf 1 Aeq. Flussmittel (Flussmittelverhältniss) und wie viel Kieselsäure auf 1 Aeq. Thonerde kommt (Kieselsäureverhältniss), so ist der durch Division des meist kleineren Kieselsäurewerthes in den Flussmittelwerth erhaltene Quotient der Feuerfestigkeit proportional[1]). Die von Seger ausgeführte Bestimmung der näheren Bestandtheile eines Thones hält Bischof für unwesentlich gegenüber der Gesammtanalyse; als entscheidend zur pyrometrischen Beurtheilung verlangt er auch für Ziegelthone eine möglichst gesteigerte Prüfungshitze.

H. Seger führt dagegen aus, dass, wenn es überhaupt gelänge, aus der chemischen Zusammensetzung eines Thones Schlüsse auf die Schmelzbarkeit desselben zu ziehen, diese nur dann zutreffen können, wenn derselbe sich in einem solchen Zustande befindet, dass man ihn als eine chemisch homogene Masse ansehen kann, wenn er also völlig geflossen ist. Die chemische Analyse wird aber um so weniger einen sichern Maassstab für die Beurtheilung abgeben können, je weniger Substanz des Thones sich wirklich verflüssigt hat, je weiter die Zusammensetzung dieses Theiles demnach von der Zusammensetzung des Thones als Ganzes abweicht.

Es ist offenbar schwer, die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und der Schmelzbarkeit der Thone wissenschaftlich festzustellen, weil manche Umstände, welche die Schmelzbarkeit beeinflussen, nach ihrem Wirkungswerthe unbekannt sind (z. B. der Einfluss der physikalischen Zustände, die Art der Flussmittel, ob sie aus Kali, Natron, Kalk, Eisenoxydul und in welchem gegenseitigen Verhältniss zu einander bestehen) und deshalb unberücksichtigt bleiben müssen. Es folgt daraus, dass die Schmelzbarkeit theoretisch immer nur sehr annäherungsweise wird festgestellt werden können, um so mehr als ein Schmelzpunkt der Thone sich überhaupt nicht mit Sicherheit als solcher feststellen lässt. Immerhin gewährt doch die Bischof'sche Methode einen Anhalt für eine Vergleichung und erhält dadurch ihren Werth; ihr Werth wird aber ganz entschieden noch vergrössert — ihr völliges Zutreffen für alle Silicatverbindungen vorausgesetzt — wenn man sie nicht auf das mechanische Gemenge, den Thon, sondern auf die einzelnen Bestandtheile, die Thonsubstanz, die Quarz- und Mineraltrümmer und sonstigen Gemengtheile einzeln verwendet, die, für sich betrachtet, homogene chemische Verbindungen von bestimmtem Schmelzpunkt und bestimmten Eigenschaften darstellen, während von einem Schmelzpunkt des Thones, als Ganzes, eigentlich nicht die Rede sein kann. Das Bischof'sche Schmelzbarkeitsgesetz auf die Einzelbestandtheile der Thone, wie sie durch die rationelle Analyse (S. 435), wenn auch nicht mit wissenschaftlicher Schärfe, doch mit einer für die Praxis genügenden Genauigkeit sich ermitteln lassen, gestattet wenigstens ein Urtheil darüber, in welchem Verhältnisse die leicht zu verflüssigenden Theile zu den nicht schmelzenden, die äussere Form erhaltenden Theilen stehen, welchen relativen Widerstand dieselben der Wirkung der Hitze entgegensetzen, und welche inneren chemischen Vorgänge, die auf den Gang der Versinterung von Einfluss sind, sich vorhersehen lassen.

Wenn wir mit Seger den Sinterungsprocess so auffassen, dass zunächst einer oder mehrere Gemengtheile des Thones ins Schmelzen gerathen müssen, um dadurch zu weiteren gegenseitigen Einwirkungen, welche als Resultat wieder flüssige Verbindungen haben, Veranlassung zu geben, während die ungeschmolzenen Bestandtheile gleichsam ein festes Gerüst bilden, das die Form der aus Thon geformten Gegenstände erhält, so müssen wir uns die Poren des Thones in hoher Temperatur als mit Flüssigkeit mehr oder weniger erfüllt denken. Ist die Menge der geschmolzenen Bestandtheile gegenüber den ungeschmolzenen eine nur geringe, so wird diese nur stärkere Erhärtung des Thones unter geringer Volumverminderung (Schwindung) hervorrufen, ohne dass die Porosität völlig vernichtet wird. Bei steigender Temperatur, wobei immer mehr der Bestandtheile des vorher festen Gerüstes verflüssigt werden, füllen sich die Poren unter zunehmender Schwindung mehr und mehr mit glasartiger geschmolzener Substanz, bis bei dem Sinterungsgrade des Porzellans und der Klinker die Poren völlig erfüllt und geschlossen sind.

1) Für den Zettlitzer Kaolin ergibt sich z. B. für 1 Flussmittel 12,82 Thonerde, 17,30 Kieselsäure und auf 1 Thonerde 1,35 Kieselsäure, als pyrometrische Formel daher 12,82 (Al_2O_3, 1,35 SiO_3) + RO und als Feuerfestigkeitsquotienten (F.Q) = 12,82 : 1,35 = 9,49. Wird diese Zahl zum echten Bruch, so rechnet Bischof die Thone nicht mehr zu den feuerfesten; er bildet dann aus den Zahlen einen anderen Quotienten, indem er das Thonerdeverhältniss multiplicirt. Das so entstehende Produkt, mit dessen Grösse die Schmelzbarkeit wachsen, mit dessen Verminderung die Schmelzbarkeit abnehmen soll, braucht er für die nicht feuerfesten Thone und nennt es den Schmelzbarkeitsquotienten (S.Q).

Bei darüber hinausgehender Verflüssigung bilden die ungeschmolzenen Bestandtheile kein genügend festes Gerüst mehr, um die äusseren Formen unter dem Eigengewichte der Gegenstände zu erhalten. Bei diesem Punkte ist man vom praktischen Gesichtspunkte aus, wenn man überhaupt von einem Schmelzpunkte des Thones reden darf, an der äussersten Grenze der zulässigen Temperaturerhöhung angekommen, eine Erhitzung darüber hinaus und eine Prüfung des Verhaltens bei noch höherer Temperatur erscheint deshalb nur von geringem praktischem Werth, denn die Erhitzung des Thones geschieht immer nur unter der Voraussetzung der möglichsten Erhaltung der Form; was bei stärkerem Erhitzen eintritt, ist zwar wissenschaftlich von Werth, für die Praxis der Thonwaarenindustrie aber gleichgiltig.

Ist die Erweichung des Thones durch hohe Temperatur so weit gediehen, dass wirklich die Form der gebrannten Gegenstände eine erhebliche und praktisch nicht mehr zulässige Veränderung erfahren hat, so ist damit aber noch nicht sämmtliche Substanz in den geschmolzenen Zustand übergeführt, sondern der Thon ist zunächst erst in ein breiartiges Gemisch von geschmolzenen und ungeschmolzenen Massentheilen übergeführt, in welchem die ersteren überwiegen; auch bei einem Ueberhandnehmen des Flüssigen bis zur beginnenden Tropfenbildung entspricht dann noch nicht der flüssig gewordene Theil, wie es das Bischof'sche Gesetz zur Voraussetzung hat, der chemischen Zusammensetzung des Thones, und dies um so weniger, je mehr einzelne Gemengtheile durch den grösseren oder den geringeren Grad ihrer Körnigkeit sich den lösendem Angriff des bereits Verflüssigten entziehen.

Bezeichnet man nach der Voraussetzung Bischof's die Verhältnisse der Bestandtheile eines Thones allgemein mit $RO : a\,Al_2O_3 : b\,SiO_3$, so wäre das Kieselsäureverhältniss $= b : a$ und die pyrometrische Formel $= a\left(Al_2O_3, \frac{b}{a} SiO_3\right) + RO$, somit $F.Q = \frac{a_2}{b}$ und $S.Q = b$. Hieraus ergibt sich, dass der Bischof'sche Feuerfestigkeitsquotient im Quadrate des Thonerdeverhältnisses wächst und abnimmt im einfachen Verhältniss der Zunahme der Kieselsäure, dass der Schmelzbarkeitsquotient aber einfach nur das Verhältniss der Flussmittel zur Kieselsäure ausdrückt, ohne dass der Thonerdegehalt Berücksichtigung findet. Es ist nun zwar durch die Versuche nachgewiesen, dass eine Erhöhung des Thonerdegehaltes in hohem Maasse zur Erhöhung der Feuerfestigkeit beiträgt; es ist aber, wie Seger betont, der Nachweis bisher nicht geführt worden, dass dies im quadratischen Verhältnisse desselben geschieht. Die Grösse des Feuerfestigkeitsquotienten ist einzig abhängig von dem Verhältniss $(a^2 : b)$, also einer Beziehung zwischen Thonerde und Kieselsäure; die absolute Flussmittelmenge gegenüber den nicht schmelzbaren Bestandtheilen kommt aber nicht zum Ausdruck. Bei der Gruppirung der Zahlen, welche bei leichter schmelzenden Thonen den Schmelzbarkeitsquotienten ergibt, wird aber die Beziehung, in welcher die Thonerde zu den anderen Bestandtheilen steht, gänzlich aus dem Ausdrucke ausgeschieden. Die Bischof'schen Zahlen können somit nur zur Vergleichung ähnlich zusammengesetzter Thone dienen und dann erst bei Temperaturen, bei denen die Praxis meist kein Interesse mehr hat, das Verhalten des Thones kennen zu lernen.

Sofern man nach den angestellten Versuchen Schlüsse auf die Feuerfestigkeit von Thonerdesilicaten, und zwar in erster Linie auf feste chemische Verbindungen (Thonsubstanz der Kaoline, Feldspath u. a.), dann mit weniger zuverlässigem Resultat für sehr innige Gemenge, bei welchen der physikalische Zustand der chemischen Wirkung keine grösseren Schwierigkeiten entgegensetzt (Thonsubstanz der unreineren Thone), ziehen darf, kann dies nur so geschehen, dass man die Flussmittel der Summe der nicht schmelzbaren Bestandtheile (Thonerde und Kieselsäure) gegenüberstellt und diese Summe der nicht schmelzbaren Bestandtheile mit dem Verhältniss der Thonerde durch die Kieselsäure multiplicirt, wodurch zum Ausdruck kommt, dass die Feuerfestigkeit sich vergrössert in dem Maasse, als der Thonerdegehalt, und sich verringert in dem Maasse, als der Kieselsäuregehalt zunimmt. Es wird dies indessen nicht im einfachen Verhältnisse von deren Mengen geschehen können, da ja diese beiden Stoffe in verschiedenem Maasse die Schmelzbarkeit beeinflussen, sondern das Verhältniss Thonerde: Kieselsäure wird mit einem Coëfficienten (y) zu versehen sein, welcher ausdrückt, um wieviel grösser der Wirkungswerth der Thonerde ist als der der Kieselsäure. Der ganze Ausdruck wird endlich mit einem weiteren Coëfficienten (x) zu multipliciren sein, welcher den Einfluss ausdrückt, der durch Zahl und Natur der verschiedenen Flussmittel hervorgebracht wird, da dieselbe in verschiedener Combination mehr oder weniger auf Verflüssigung hinwirken.

Man kann hiernach einen zahlenmässigen Ausdruck für die Schmelzbarkeit nur in der Weise gewinnen, dass man die durch die Analyse gefundenen Werthe in folgender Weise zusammenstellt:

$$F.Q = x\left[(a + b)\,y\,\frac{a}{b}\right],$$

wobei a wieder das Verhältniss der Thonerde, b das der Kieselsäure zu den Flussmitteln als Einheit ausdrückt. Ueber die Grösse der Zahlen x und y geben die bisherigen Untersuchungen

keinen Aufschluss. Man wird deswegen unter Fortlassung dieser variablen Unbekannten auch gleichfalls nur einen zu relativen Vergleichen brauchbaren Ausdruck gewinnen können, der jedoch wenigstens das, was als unumstösslich durch das Experiment festgestellt ist, ausdrückt und für alle Thonerdesilicate, gleichgiltig, ob sie schwer- oder leichtflüssig sind, brauchbar ist. Der Ausdruck für die Feuerfestigkeit des Zettlitzer Kaolins würde hiernach sein: $F.Q = (12{,}82 + 17{,}30) \frac{12{,}82}{17{,}30} = 22{,}29$.

Thon von	Unter 900 bis 1000° (Messing geschmolzen)	1100 bis 1200° (Kupfer geschmolzen)	1200 bis 1400° (Gusseisen geschmolzen)	Ueber 1600° (Schmiedeisen geschmolzen)
I Greppin	F. unverändert. O. matt, porös. B. erdig, ziemlich hart, weissgelb.	F. unverändert. O. mattes Lüster, gelbbraun. B. fast völlig dicht. K. etwas durchsch.	Wie vorher, nur dunkler braun.	F. noch erkennbar, doch stark aufgebläht. K. gerundet.
II Liegnitz	F. unverändert. O. matt, sehr porös. B. erdig, weniger hart als voriger.	F. unverändert. O. matt. B. erdig, stark saug., gelblich weiss.	F. erhalten. O. matt, grau. B. porös, körnig. K. nicht durchsch.	Völlig schaumig aufgetrieben. K. völlig verschwunden.
III Kottiken	F. unverändert. O. matt, porös. B. erdig, ziemlich fest, weissgelb.	F. unverändert. O. matt, weissgelb. B. erdig, saugend. K. nicht durchsch.	F. erhalten. O. matt, weissgelb. B. verdicht. kaum sgd. K. wenig durchsch.	F. völlig erhalten. O. leise glasirt. Bruch etwas porig.
IV Ledetz	F. unverändert. O. matt, porös. B. erdig, ziemlich fest, weissgelb.	F. erhalten. O. leichtes Lüster. B. völlig dicht. K. etwas durchsch.	F. etwas aufgebläht. O. glasirt, warzig. B. feinlöcherig. K. stark abgerundet.	Als graue Email ausgebreitet.
V Rathenow	F. unveränd., stark O. matt. [saugend. B. erdig, zieml. fest, ziegelroth.	F. aufgebläht. O. leise glasirt. B. braunr. schaumig. K. völlig gerundet.		
VI Bockhorn	F. unveränd., stark O. matt. [saugend. B. erdig, zieml. fest, ziegelroth.	F. erhalten. O. leise glasirt. B. völlig dicht, rothbraun, glänzend.	Zum braunen Email ausgebreitet.	
VII Schwarzhütte	O. unver., sehr porös. B. erdig, wenig zusammenhängend, ziegelroth.	F. völlig erhalten. O. matt. B. fast dicht, rothbraun, wen. glänz.	F. stark gestaucht. O. glasirt. B. schaumig. K. völlig gerundet.	Abkürzungen. F. = Form O. = Oberfläche B. = Bruch K. = Kanten
VIII Christiana	O. unveränd., porös. B. erdig, zieml. fest, fleischroth.	Geschmolz. zur grossblasig schaumenden Kugel.		

Von Seger ausgeführte obige Brennversuche zeigen, dass bei Kaolinen der Grad der Versinterung und schliesslich die Erweichung in erster Linie von der Thonsubstanz abhängig ist, dass deren Widerstand aber wesentlich von der Menge der Feldspathtrümmer und des Quarzes beeinflusst wird. Dem entsprechend haben bei den höchsten Temperaturgraden diejenigen Kaoline ihre Form erhalten, welche bei hoher Feuerbeständigkeit der Thonsubstanz frei oder fast frei von Feldspath sind, die Kaoline von Kaschkau und Zettlitz; dann kommen diejenigen, welche bei gleicher oder höherer Feuerfestigkeit der Thonsubstanz einen erheblichen Gehalt an leicht zu verflüssigender Substanz, Feldspath und Quarz u. dgl., enthalten, die Kaoline von Ledetz, Kottiken und Tremosna, endlich die in ihrer Feuerfestigkeit der Thonsubstanz niedriger stehenden von Lettin und Sennewitz, welche letztere auch einen Bestandtheil der Porzellanmasse von Charlottenburg ausmacht. Aber nicht nur für die höchste, im Grossen nicht leicht erreichbare Temperatur, sondern besonders für die niedrigeren, wirklich angewendeten Temperaturen gibt der Gehalt an Feldspath einen Anhalt für den Gang der Verdichtung, besonders wenn man zugleich den Quarz-

gehalt ins Auge fasst. Die Versuche zeigen, dass der Quarz nicht allgemein als Flussmittel aufgefasst werden darf, sondern dass dessen Wirkung erst frühestens mit der Schmelzung des Feldspathes beginnt, welcher bekanntlich im feurigen Fluss Kieselsäure zu lösen vermag und dadurch das Flussmittelquantum vermehrt, dass derselbe aber bei Mangel an Feldspath oder sonstiger leichtschmelzender Substanz den Kaolinen einen hohen Grad von Feuerfestigkeit ertheilt und dann erst mit der Erweichung der Thonsubstanz selbst schmelzend wirken kann.

Bei den Kaolinen ist somit die Thonsubstanz sowohl ihrer Menge, als ihrer hohen Feuerbeständigkeit nach derjenige Stoff, welcher stets bestimmt ist, die Form der daraus gefertigten Gegenstände zu erhalten, das feste Gerüst zu bilden, während die feldspathähnlichen Mineraltrümmer durch ihren relativ niedrigen Schmelzpunkt in erster Linie die Verdichtung der Masse, die Schliessung der Porenräume herbeiführen. Das stets vorhandene feine Quarzpulver bewirkt, je nach Anwesenheit oder Abwesenheit des Feldspathes, bald eine Vermehrung der Flussmittelmenge, bald eine Erhöhung der Feuerbeständigkeit. Bei den weniger feuerfesten plastischen Thonen dagegen ist der Unterschied der Schmelzbarkeit zwischen Thonsubstanz und feldspathartigen Mineraltrümmern viel geringer. Bei den untersuchten Kaolinen schwankt der Feuerfestigkeitsquotient der Thonsubstanz zwischen 36,29 und 10,29, bei den plastischen Thonen zwischen 8,70 und 3,29, während der des Feldspathes auf 1,25 zu setzen wäre. Der Einfluss des Feldspathes wird hier deshalb weniger augenfällig sein als bei den Kaolinen, und es wird auch in den niederen Temperaturen die schon früher erweichende Thonsubstanz in ihrem Einfluss auf die Verdichtung mehr hervortreten. Der Quarz dagegen wird hier noch viel weniger flussbildend auftreten als bei den Kaolinen, da bei der Mehrzahl derartiger Thone eine völlige, zur Formveränderung führende Erweichung der Thone schon unterhalb derjenigen Temperatur eintritt, bei welcher eine chemische Einwirkung des Feldspathes auf den Quarz beginnt. Der Quarz wird hier also um so mehr zur Erhöhung der Feuerbeständigkeit beitragen, um so niedriger im Ganzen genommen ein Thon in der Feuerfestigkeitsscale steht. Bei den leichtschmelzbaren Ziegelthonen ist sogar kaum ein Unterschied zwischen der Schmelzbarkeit der Thonsubstanz und den feldspathartigen Mineraltrümmern zu bemerken; unter Umständen werden diese sogar feuerfester sein als die Thonsubstanz. Hier ist namentlich der Quarz der die Form erhaltende Bestandtheil, wie aus den Brennversuchen auf S. 445 und der nachfolgenden kleinen Tabelle hervorgeht. Für die höchsten Temperaturen ergibt sich demnach für die vier ersten Thone die Reihenfolge: Ledetz, Liegnitz Greppin und Kottiken, nach den ersten Sinterungserscheinungen aber: Ledetz, Greppin, Kottiken und Liegnitz.

S = Seger. B = Bischof		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Thonsubstanz		79,42	46,52	72,21	62,03	64,13	44,06	29,99	49,03
Feldspath		6,28	6,00	4,73	2,89	12,70	14,06	19,37	32,64
Quarz		14,30	47,48	23,06	37,97	27,12	44,88	50,64	18,33
F.Q. der Thonsubstanz	S.	4,63	3,31	8,70	3,29	1,21	1,44	0,71	0,96
	B.	1,86	1,07	3,72	1,91	0,63	0,52	0,19	0,31
F.Q. des Ganzen	B.	1,30	0,40	2,03	0,59	(4,17)	(5,12)	(6,05)	(2,79)

Bei den leichtest schmelzbaren Ziegelthonen geben die für die Thonsubstanz berechneten Zahlen jedoch keinen Anhalt mehr für die gegenseitige Stellung der Thone bezüglich ihrer Feuerfestigkeit, da hier die unbekannten Factoren x und y eine grössere Rolle spielen als bei den reinen Thonen. Bemerkenswerth ist jedoch, dass die Thonsubstanz derselben ihrer Schmelzbarkeit mit der der feldspathartigen Gesteinstrümmer nahezu übeinstimmt, Thonsubstanz und Feldspathtrümmer somit nahezu gleichzeitig erweichen, das formerhaltende Gerüst daher von dem Quarz gebildet wird. Dem entsprechend zeigen auch die Thone von Schwarzehütte und Bockhorn, als vorzügliche — sich wenig im Feuer verziehende und zerdrückbare Klinkerthone bekannt — zugleich den höchsten Gehalt an freier ungebundener Kieselsäure (nicht als Sand in der gewöhnlichen Bedeutung, sondern in zum Theil der Thonsubstanz an feiner Zertheilung gleichkommenden Quarz), welcher als die am wenigsten durch das Feuer beeinflusste Substanz die Erhaltung der Form ermöglicht; in dem Maasse, als dieser Quarzgehalt geringer wird, verlieren die Thone auch mehr ihre Eigenschaft der „Standbarkeit“ und Klinkerungsfähigkeit im Feuer.

b) *Herstellung der Thonwaaren.*

Geschichtliches. Es konnte den Menschen nicht lange verborgen bleiben, dass in dem von Flüssen am Ufer abgelagerten Schlamm Fussspuren u. dgl. beim Trocknen erhalten blieben. Sie

formten daher rohe Gefässe daraus und trockneten sie an der Sonne. Da diese aber durch Wasser wieder zusammenfielen, so war es ein grosser Fortschritt, als man durch irgend einen Zufall fand, dass diese unangenehme Eigenschaft durch Erhitzen verloren ging. Beim Brennen der Thongefässe konnte sich aber an den heissesten Stellen, wo die Stücke mit Asche in Berührung kamen, leicht ein Glasüberzug bilden, was zur Erfindung der Glasuren und des Glases Veranlassung gab.

Die ältesten Baudenkmäler aus Ziegelsteinen sind in Egypten aufgefunden; so wurde durch die neuesten Nachforschungen festgestellt, dass der aus Ziegeln hergestellte Belustempel die Höhe eines Stadiums (200 Meter) gehabt hat, und dass er von einer 8 Meilen langen Mauer umgeben war. Das Alter dieser Bauwerke wird auf 12000 Jahre geschätzt. Auch einige Pyramiden wurden ganz aus Ziegeln hergestellt; eine solche von König Asychis erbaute trägt eine Steintafel mit folgender Inschrift: „Halte mich nicht gering im Vergleich mit den steinernen Pyramiden, denn ich rage vor ihnen ebenso hervor wie Zeus vor den Göttern. Denn mit der Stange in den See stechend, sammelten sie, was von Schlamm an der Stange hängen blieb, strichen Ziegel daraus und erbauten mich auf solche Weise.“ — Aus Nilschlamm fertigten die Egypter ferner keilförmige Ziegel zur Herstellung der ältesten bekannten Gewölbe, deren Alter bis etwa 3000 Jahre v. Chr. hinaufreicht.

Massenhafter noch wurden gebrannte Steine in Babylon verwendet. „Wohlan, lasset uns Ziegel streichen und brennen“ sprachen die Babylonier bei dem bekannten Thurmbau (1. Buch Moses, 11. Kap. 3. Vers). Nach Herodot (1. Buch, Kap. 178) war Babylon mit einem Graben und einer Mauer von 50 Ellen Breite und 200 Ellen Höhe umgeben. „Während sie den Graben gruben, fertigten sie zugleich Ziegel aus der Erde, die aus den Gruben geworfen ward, und nachdem sie eine hinreichende Zahl von Ziegeln gestrichen hatten, brannten sie dieselben in Oefen.“ Die Herstellung von Backsteinen hatte demnach hier bereits 3000 v. Chr., wie man aus der schönen, lebhaft gefärbten Glasur der in den Ruinen Babylons gefundenen Ziegel schliessen muss, eine solche Vollkommenheit erreicht, dass die Erfindung der Ziegelbrennerei um noch einige Jahrhunderte älter sein muss, als die Gründung der Stadt. Auch in China, Japan und Hinterindien sind Ziegelsteine seit undenklichen Zeiten im Gebrauch.

Griechen und Römer verwendeten allgemein Ziegelsteine; Vitruv (2. Buch, 3. Cap.) bespricht ausführlich getrocknete Lehmsteine (*lateres*) und gebrannte Ziegelsteine (*testae*). Von Rom aus verbreitete sich der Backsteinbau über Italien, Gallien, Britannien, Spanien und Deutschland. Das älteste römische Backsteinmauerwerk in Deutschland ist am Dom zu Trier; die dazu verwendeten Ziegel scheinen aus der Zeit des Augustus zu stammen. Allgemeiner wurde in Deutschland die Herstellung und Verwendung der Ziegelsteine aber erst im 12. Jahrhundert. Von der Hansa wurden Ziegelsteinbauten ausgeführt in Antwerpen, Bergen, Petersburg, und der deutsche Ritterorden begann i. J. 1276 das Schloss von Marienburg zu bauen. Aber selbst im 17. Jahrhundert war die Ziegelfabrikation in Deutschland noch mangelhaft, erst der neuesten Zeit war es vorbehalten, nicht nur den mechanischen Theil derselben sehr zu vervollkommnen, sondern auch die Anfänge einer wissenschaftlichen Grundlage zur Beurtheilung des Thones und des Brennprocesses zu schaffen.

Die Kenntniss der Töpferglasur muss ebenfalls sehr alt sein, denn schon Jesus Sirach sagt (Kap. 39, Vers 34): „Ein Töpfer muss bei seiner Arbeit sein, die Scheibe mit seinen Füssen umtreiben und immer mit Sorgen sein Werk machen und hat sein gewiss Tagewerk; er muss mit seinen Armen aus dem Thone sein Gefäss formiren und sich zu seinen Füssen müde bücken; er muss denken, wie er es fein glasire u. s. w.“ Wie so mancher andere Industriezweig, scheint auch das Töpfergewerbe zuerst von den Aegyptern ausgeübt und von diesen auf die Israeliten übergegangen zu sein. Zur Zeit des Moses stand das Töpfergewerbe in hohem Ansehen, so dass sich im Geschlechtsverzeichnisse des Stammes Juda eine Töpferfamilie findet, welche für den König gearbeitet und in dessen Garten gewohnt hat. In Europa zeichneten sich die Etrusker durch Kunstfertigkeit und verschiedene Farben ihrer Töpferarbeit aus; zur Zeit des Plinius waren besonders die Städte Tralles in Lydien, Erythrea in Jonien, Adria in Oberitalien, Rhegium und Cumä in Unteritalien ihrer Töpferwaaren wegen berühmt. Bei den Griechen sehen wir bereits die Töpferei vom Geiste der Kunst durchdrungen und gehoben. Die Töpferei bildete bereits ein ansehnliches Gewerbe, besonders zu Athen, Corinth, Aegina und auf Samos; in ersterer Stadt war ein besonderes Viertel, Kerameikos, in welchem hauptsächlich die Werkstätten und Verkaufslokale der Töpfer sich befanden [1]). Die ersten glasirten Thonwaaren, die man kennt, waren mit kieselsaurem Alkali glasirt, erst im 12. oder 13. Jahrhundert tritt die Bleiglasur, von einem Töpfer in Schelstadt i. J. 1283 erfunden, auf, um nicht wieder vom Schauplatz abzutreten. Alle Versuche, die Bleiglasur durch eine minder gesundheitsschädliche zu ersetzen, sind bis auf den heutigen Tag so zu sagen fruchtlos geblieben. Bis gegen das 14. Jahrhundert verwendete man

1) Vergl. B. Büchenschütz, Die Hauptstätten des Gewerbefleisses im klassischen Alterthume, Leipzig 1869 (S. 11 bis 27).

in Europa nur plastischen Thon zu irdenen Gegenständen, deren Masse immer mehr oder weniger gefärbt war; die durchsichtige Bleiglasur, womit man diese Waaren überzog, verdeckte die unangenehme Farbe der Geschirre nicht. Der Zusatz von Zinnoxyd, welcher die Glasur weiss und undurchsichtig machte und sie in Email überführte, war daher ein grosser Fortschritt in der Thonwaarenfabrikation. Die weisse Emailschicht verdeckte die darunter liegende röthliche Masse des gebrannten Thones und erhöhte die Schönheit des daraus gefertigten Gegenstandes. Den Arabern und den Mauren Spaniens gebührt die Ehre der Entdeckung dieser wichtigen Verbesserung. Das emaillirte Thongeschirr verbreitete sich bis nach Italien und nahm nach und nach durch verbesserte Darstellungsart und besseres Material, namentlich durch die Bemühungen von Lucca della Robbia in Florenz (gegen 1430) und Orazzio Fontana zu Pesaro (gegen 1540), den Entdeckern der unter dem Namen Majolica bekannten Geschirre, an Schönheit zu. Fast zu der nämlichen Zeit sehen wir auch in Deutschland, in der kunstsinnigen Reichsstadt Nürnberg, das emaillirte Thongeschirr auftreten. Auf welcher hohen Stufe überhaupt im 15. Jahrhundert die Töpferei in Deutschland stand, das zeigen die kunstvoll gearbeiteten Wein- und Bierkrüge mit plastischen Zierden und zum Theil mit farbiger Glasur, die wir beim Ausgange des Mittelalters in Franken und am Niederrhein überall hin sich verbreiten sehen. In Frankreich zeichnete sich in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts B. de Palissy aus; in seinen Schriften verbreitete er seine Erfahrungen über das Einschmelzen von Farben auf gebrannte Thongeschirre, über die verschiedene Qualität der einzelnen Thonarten zur Herstellung der letztern und über das Verfahren der Herstellung der Fayence. Seine Bemühungen hatten indessen nicht den Erfolg, den sie verdient hätten, und nicht durch Palissy, sondern durch italienische Arbeiter wurde die berühmte Fayencefabrik zu Nèvres gegründet, welche bis gegen das Ende des 18. Jahrhunderts ihren Ruf zu bewahren verstand. Die bis dahin blühende Industrie der Thonwaaren erhielt einen Stoss, als zuerst durch die Portugiesen, dann durch die Holländer chinesisches und japanisches Porzellan in Europa eingeführt wurde. Die Fayence genügte nun den wohlhabenderen Käufern nicht mehr, die ärmeren, wohl noch gezwungen, sich der emaillirten Geschirre zu bedienen, vermochten indessen nicht, die Industrie zu unterstützen, die von nun an ihrem raschen Verfall entgegenging und zwar nicht allein durch die Einfuhr von ostasiatischem Porzellan, sondern hauptsächlich dadurch, dass man auch in Europa Porzellan darzustellen erfand.

In Deutschland entdeckte Böttcher 1704 das braune Jaspisporzellan und 1710 das weisse oder harte Porzellan, in demselben Jahre wurde die Meissener Porzellanfabrik, die erste Europas, gegründet; in Frankreich stellte man fast zu gleicher Zeit das Frittenporzellan dar. Erst mit Anfang des 19. Jahrhunderts ging auch Sèvres zur harten Masse über. Die Fabrikation von Thonwaaren in England nahm erst dann einen Aufschwung, als gegen das Jahr 1725 Astbury den Zusatz von gepulvertem Feuerstein zur Thonmasse, die vorher nur aus plastischem Thon hergestellt wurde, einführte, als wenige Jahre nachher J. Wedgwood (1730 bis 1795) die Thonindustrie reformirte und dadurch der Schöpfer der verbesserten britischen Thonwaarenfabrikation wurde. Das Vorkommen von vorzüglichem Brennmaterial in den Töpfereidistrikten von Staffordshire, die ausgezeichnete Verbindung mit den wichtigsten Häfen durch Kanäle und Schienenwege haben diesem Bezirke auch dann noch bei weitem den grössten Theil der gesammten Thonindustrie erhalten, als man, veranlasst durch J. Cookworth und Ryan, zur Fabrikation die entfernt gelegenen Lager von Kaolin und verwittertem Pegmatit (Cornishstone) von Dorsetshire und Cornwall und die Feuersteine von Kent zu verwenden begann. Es traten neue Massen und neue Verzierungen auf, als Littler den phosphorsauren Kalk (weiss gebrannte Knochen) als Zusatz zur Porzellanmasse einführte, Sadler und Green und später J. Turner von Gangley den Druck, besonders den Blaudruck, auf die Glasur erfanden.

Die Behauptung der Chinesen, dass sie die Erfindung des Porzellans bereits vor 3000 Jahren gemacht hätten, ist nicht richtig; vielmehr tritt dasselbe unter dem Namen Yao erst im 9. Jahrhundert auf. Erst 100 Jahre später lernten sie die Anwendung des Blau unter der Glasur kennen. Dieser Fortschritt erschien alsdann aber so wichtig, dass das so dekorirte Porzellan für den ausschliesslichen Gebrauch des Königs reservirt wurde. Niemand hatte das Recht, derlei Porzellangegenstände zu erwerben, ja nicht einmal sie anzusehen! Im 13. Jahrhundert fing man an, die Porzellangefässe mit farbigem Grunde in Türkis, Gelb, Violett, ja sogar mit Malereien zu bedecken. Unter dem Kaiser Tsching-hoa (1465 bis 1488) entdeckte man das Verfahren, glasirte Porzellangegenstände mit farbigen Verzierungen zu versehen, oft prachtvollen Malereien mit vorwiegendem Grün. In der 5. Periode (1723 bis 1726) kommt dann Purpurroth u. dgl. dazu; doch beginnt bereits gegen Ende dieser Periode der Verfall der keramischen Kunst Chinas. Immer aber ist das Material zu dem chinesischen Porzellan ausgezeichnet, während die Japaner sie in der Decoration ihrer Thongefässe und Fayencen überflügelt haben. Prachtvolle Vasen liefert namentlich Satsuma. Das namentlich in der Provinz Hizén erzeugte japanesische Porzellan, wird in Japan selbst viel weniger geschätzt und vorwiegend für die Ausfuhr hergestellt.

Eintheilung der Thonwaaren. **Eintheilung der Thonwaaren.** Nach der innern Beschaffenheit der gebrannten Masse (des Scherbens), kann man die Thonwaaren naturgemäss unterscheiden als dichte und poröse Thonwaaren. Die dichten sind so stark erhitzt worden, dass ihre Masse halbverglast (aufgelöst, geflossen) erscheint; sie sind im Bruche glasartig, durchscheinend, undurchdringlich für Wasser und geben am Stahle Funken. Die poröse Thonwaare ist in der Masse nicht verglast und daher locker; ihr Bruch ist erdig, ihre Masse zerreiblich, lässt in nicht glasirtem Zustande Wasser durch und klebt an der Zunge. Die gebrannte Masse, mag sie dicht oder porös sein, bleibt entweder rauh oder sie ist mit einer glasartigen Masse, Glasur, überzogen.

Die Thonwaaren lassen sich eintheilen in:

I. Dichte Thonwaaren. A. Aechtes oder hartes Porzellan. Masse gleichsam geflossen, nicht mit dem Messer ritzbar, feinkörnig, durchscheinend, klingend, weiss, gleichartig und strengflüssig. Bruch mässig muschelig und feinkörnig. Spec. Gewicht 2,07 bis 2,49. Die Masse besteht nach der gewöhnlichen Annahme aus einer unschmelzbaren Substanz, dem Kaolin, welche ihr die Eigenschaft ertheilt, den zur Porzellanerzeugung nöthigen Hitzegrad zu ertragen, ohne zu erweichen, und einem zu Glas schmelzenden unbildsamen Zusatze, dem sogenannten Flusse, meist Feldspath mit oder ohne Zufügung von Gyps, Kreide und Quarz; nach einer anderen Anschauung (J. 1874. 578) wäre auch das Kaolin beim Brennen des Porzellans flüssig gewesen und der einzige Bestandtheil in der Masse, welcher theilweise festen Aggregatzustand behalten hat, sei der Quarz. Nach G. Wagner (J. 1882. 602) besteht das Porzellan aus einem thonerdefreien Glas, den Silicaten Al_2O_3, $2SiO_2$ und Al_2O_3, $3SiO_2$ nebst überschüssiger Kieselsäure. Die Glasur des Porzellans ist wesentlich dem zur Masse gesetzten Flusse gleich und besteht ebenfalls aus Feldspath, zuweilen mit etwas Gyps, aber nie enthält sie Blei- oder Zinnoxyd. Es ist für die Fabrikation des ächten Porzellans charakteristisch, dass das Garbrennen der Masse, wobei diese durchscheinend und dicht wird, mit dem Aufbrennen in einer Operation geschieht.

B. Weiches Porzellan oder Frittenporzellan. Masse leichtflüssiger als das ächte oder harte Porzellan; man unterscheidet:

α) französisches oder Frittenporzellan, eine glasähnliche Masse (unvollständig geschmolzenes Kaliumaluminiumsilicat) ohne Zusatz von Thon dargestellt (daher mit Unrecht zu den Thonwaaren gerechnet), mit bleihaltiger, dem Krystallglas ähnlicher Glasur;

β) englisches weiches Porzellan, die Masse zusammengesetzt aus Kaolin, plastischem, sich weiss brennendem Thone (Pfeifenerde), Feuerstein und als Flussmittel Cornish stone (verwitterter Pegmatit), Gyps oder Knochenasche (wesentlich Calciumphosphat) in sehr verschiedenen Verhältnissen. Die Glasur besteht aus Cornish stone, Kreide, Feuersteinpulver, Borax, meistens mit, seltener ohne Zusatz von Bleioxyd. Da die Glasur weit leichtflüssiger ist als die Masse, so muss letztere in dem ersteren längeren Feuer bereits fast gargebrannt sein, ehe in einem zweiten, mässigeren und kürzeren Feuer die Glasur aufgebrannt wird. Die Verschiedenheit der Glasur von dem Fluss der Masse bewirkt eine geringere Haltbarkeit der ersteren und häufige Rissigkeit derselben.

C. Statuenporzellan oder Biscuit und zwar:

α) ächtes und unglasirtes Porzellan;

β) parisches Porzellan oder Parian. Unglasirtes Statuenporzellan von einer dem englischen Porzellan ähnlichen, aber strengflüssigeren Masse.

γ) Carrara, zwischen Parian und Steinzeugmasse in der Mitte stehend, weniger durchscheinend als Parian und von etwas weisserer Farbe.

D. Steinzeug. Masse dicht, klingend, feinkörnig, homogen, nur an den Kanten oder kaum durchscheinend, weiss oder gefärbt. Das feine weisse Steinzeug ist nur durch die mangelnde Durchscheinenheit äusserlich von dem Porzellan unterschieden.

α) Glasirtes porzellanartiges Steinzeug. Die Masse besteht aus plastischem, sich weiss brennendem, weniger feuerbeständigem Thon mit Zusatz von Kaolin und Feuerstein; als Flussmittel ein feldspathiges Mineral; die Glasur enthält Borax und Bleioxyd und ist durchsichtig;

β) weisses oder gefärbtes unglasirtes Steinzeug (hierher gehört das Wedgwood). Aehnlich der vorigen Masse;

γ) gemeines Steinzeug mit Salzglasur. Der halbgeflossene Zustand der Masse ist nicht durch Zusatz von Flussmittel hervorgerufen, sondern nur durch stärkere Einwirkung des Feuers auf die nicht vollständig feuerfeste Thonmasse. Die Masse besteht aus plastischem Thon (Pfeifenthon), entweder für sich oder mit einem Gemengtheile, der sich im Feuer wenig oder

nicht zusammenzieht und die Schwindung des Thones verhindert, z. B. feinem Sande oder Scherben von gebranntem Steinzeug. Glasur ein Anflug von kieselsaurem Thonerdenatron.

II. Thonwaaren mit porösen Scherben. A. Feine Fayence mit durchsichtiger Glasur. Masse erdig, an der Zunge hängend, undurchsichtig, etwas klingend, mit durchsichtiger, bleiischer, auch Borax, Feldspath u. s. w. enthaltender Glasur.

B. Fayence mit undurchsichtiger Emailglasur (auch zuweilen Steingut genannt). Masse aus sich gelblich brennendem Töpferthon oder Thonmergel bestehend, mit undurchsichtiger weisser oder gefärbter zinnhaltiger Glasur (Email). Hierher gehören die Majoliken und emaillirten Fayencen des Mittelalters, die Delfter Waare u. s. w.

C. Gemeine Töpferwaare. Masse gewöhnlicher Töpferthon oder Thonmergel und stets röthlich gefärbt, weich und porös. Meist bleiische und immer undurchsichtige Glasur. Je nach der Farbe der Glasur weisse oder braune Töpferwaare. Erstere bildet das gewöhnliche Kochgeschirr, letztere das bunzlauer oder waldenburger Geschirr.

D. Ziegel, Terracotten, Backsteine, feuerfeste Steine (Tiegel, chemische Geräthe, Röhren, Bauornamente, Krüge, Urnen des Alterthums u. s. w.). Masse erdig; meist mehr oder weniger ungleichartig; immer gefärbt (brennt sich nicht weiss), porös, leichtflüssig, wenig klingend und undurchsichtig. Glasur findet nur ausnahmsweise Anwendung.

I. *Hartes Porzellan.*

Mahlen und Mischen der Materialien.

Das harte oder echte Porzellan, die vollkommenste und vortrefflichste aller Thonwaaren, ist in seinem Scherben zusammengesetzt aus einem Gemenge von weissem Kaolin mit Feldspath als wesentlichem Flussmittel, welchem bisweilen Quarz, Kreide oder Gyps zugesetzt werden. Das Kaolin, an und für sich unschmelzbar, würde im Feuer sich nur zu einer erdigen undurchsichtigen Masse brennen, mit den Flussmitteln innig gemischt, schmelzen letztere bei der hohen Temperatur des Glasofens, umhüllen die Kaolinmoleküle und füllen die Poren aus. Nach Ehrenberg's Beobachtungen sollen sich unter dem Mikroskope in dem Porzellan die filzähnlich zusammengehäuften Kaolinkügelchen in der geschmolzenen Masse deutlich erkennen lassen, während dies nach den Untersuchungen von H. Behrens (J. 1874. 578) keineswegs der Fall ist. Die vor langer Zeit schon von Oschatz und Wächter aufgestellte Behauptung, das Porzellan sei ein Glas, aus welchem Krystalle sich abgeschieden haben, sei durchaus richtig. G. Rose kam in Folge seiner Versuche über die Verminderung des specifischen Gewichts, welche das Porzellan im Scharffeuer erleidet, ebenfalls zu der Ansicht, dass Kaolin nicht unverändert in dem Fluss vertheilt sei, sondern mit dem Feldspath wenigstens theilweise eine chemische Verbindung eingehe. So ist es nach Behrens in der That; in keinem der von ihm untersuchten Porzellanpräparate ist etwas von gegliederten Kalistäbchen zu finden, und die Partien, welche sich noch etwa als Kaolin deuten liessen, sind keineswegs blos von Fluss durchtränkt, sondern sie sind vollständig flüssig gewesen. Der einzige Bestandtheil, welcher theilweise festen Aggregatzustand behalten hat, ist der Quarz; — es ist hervorzuheben, nur theilweise, denn die Kanten der kleinen Quarzsplitter sind allemal abgerundet, und zudem gibt es Sorten von ächtem, hartem Porzellan, die keinen Quarz erkennen lassen, während ihr mikroskopisches Bild sonst in allen Stücken dem der quarzhaltigen Porzellane gleicht.

Das harte Porzellan ist dadurch charakterisirt, dass die Glasur von der nämlichen Natur und Mischung ist wie das Flussmittel, nur etwas leichtflüssiger. Sie ist daher innig mit dem Scherben verbunden und nur wenig geneigt, durch Temperaturunterschiede von dem Scherben sich abzulösen oder Risse zu bekommen.

Die Materialien der Porzellanfabrikation finden sich nicht in der Natur in einem solchen Zustande, in welchem sie ohne weitere Vorbereitung zur Herstellung der Masse verwendet werden könnten. Kaolin, Feldspath und Quarz müssen vorher in unfühlbaren Staub verwandelt werden. Nach dem Zerkleinern wird das Ganze gesiebt. Die fernere Trennung der fremdartigen Bestandtheile geschieht durch das Schlämmen, welches sich auf die Eigenschaft des plastischen Theiles der Porzellanerde gründet, mit Wasser eine milchähnliche Flüssigkeit

zu bilden, welche das Kaolin suspendirt enthält. Je nach dem Grade der Feinheit setzen sich diese Theilchen früher oder später ab, während die gröberen Beimengungen sogleich sich absetzen, andere Unreinigkeiten organischer Natur dagegen auf der Oberfläche schwimmend bleiben.

Aus diesen geschlämmten Materialien wird nun die Porzellanmasse zusammengesetzt. Reines Kaolin, obgleich von grosser Plasticität, kann für sich allein zur Herstellung des Porzellans keine Anwendung finden, da daraus hergestellte Gegenstände beim Trocknen stark schwinden und Risse bekommen und im Feuer erweichen und sich setzen. Diese Uebelstände fallen hinweg, wenn man das Kaolin mit feingeschlämmtem Quarzsand vermischt; dieser Zusatz vermindert jedoch die Plasticität und erschwert das Formen der Masse. Ferner erhärtet eine nur aus Kaolin und Sand bestehende Masse im Feuer zu einer wohl festen, aber auch porösen Masse, die sich nur schwierig mit einer Glasur überziehen lässt. Gibt man aber dem Gemisch noch einen Zusatz von Feldspath, so bildet derselbe im Porzellanofen ein Glas, welches die poröse Masse durchzieht und sie nicht nur bis zu einem gewissen Grade undurchdringlich für Flüssigkeiten macht, sondern auch Adhäsion der Glasur zur Masse vermittelt. Die in der Berliner Porzellanmanufaktur angewendete Masse besteht nur aus Kaolin und Feldspath, ohne Zusatz eines sonstigen Flussmittels (S. 443). Ferner:

Nymphenburg.		Wien.		Meissen.	
Kaolin von Passau	65	Kaolin von Zedlitz	34	Kaolin von Aue	18
Sand daraus	4	Kaolin von Passau	25	Kaolin von Sosa	18
Quarz	21	Kaolin von Unghvar	6	Kaolin von Seilitz	36
Gyps	5	Quarz	14	Feldspath	26
Biscuitscherben	5	Feldspath	6	Scherben	2
		Scherben	3		

H. Seger untersuchte die Zusammensetzung feiner Massen aus 4 Porzellanfabriken, welche wegen ihres grossen Betriebes und ihrer vorzüglichen Produkte als hervorragend bezeichnet werden können. Die mit A und B bezeichneten Massen werden in zwei französischen Fabriken verarbeitet, die Massen C und D in einer belgischen, und zwar die erstere für feine, letztere für gewöhnlichere Waare, während die Masse E aus einer deutschen Porzellanfabrik stammt.

Bestandtheile	Gesammt A	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Gesammt B	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Gesammt C	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Gesammt D	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Gesammt E	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)
Kieselsäure	61,71	29,87	67,45	43,24	65,92	37,87	61,70	29,97	64,25	40,79
Thonerde	26,69	1,39	21,59	1,89	23,32	2,14	27,01	0,74	21,46	1,78
Eisenoxyd	1,14	0	0,59	0	0,59	0	0,61	0	0,54	0
Kalk	Spur	0	0	0	Spur	0	0,65	0	2,38	(2,38)
Magnesia	0,06	0	0,51	0	0,22	0	0,25	0	Spur	0
Kali	1,30	1,01	1,92	1,26	1,48	1,43	1,32	0,50	1,97	1,09
Natron	—	—	0,24	—	0,60	—	0,67	—	1,03	0
Kohlensäure	0	0	0	0	0	0	0	0	1,99	(1,99)
Wasser, org. Subst.	9,24	0	7,23	0	7,24	0	8,11	0	6,12	0
	100,14	32,27	99,53	46,39	99,37	41,44	100,32	31,21	99,74	43,66
Thonsubstanz		67,73		53,61		58,56		68,79		51,97
Quarzpulver		24,63		36,66		30,36		27,38		34,50
Feldspath		7,64		9,73		11,08		3,83		9,16
Kohlens. Kalk		0		0		0		0		4,37

Die Masse A wird nur durch Zusammenschlämmen und Sieben der Rohmaterialien, wie sie die Natur liefert, gewonnen. Sie besteht aus dem an Feldspathresten reichen geschlämmten Kaolin

von St. Yrieix, einem fetten und einem feinsandigen Thon; ein Zusatz von Feldspath als solchem oder gemahlener Kieselsäure als Quarz, Flint oder Sand findet nicht statt. Für die Masse B dienen Kaolin und plastischer Thon unbekannten französischen Ursprunges, die einen Zusatz von gemahlenem norwegischen Feldspath und von reinem Quarzsand erhalten. Für die Massen C und D wird englischer Kaolin *(China-clay)*, plastischer Thon aus Belgien, gemahlener englischer *Cornish stone* und Feuerstein von Dieppe verwendet. Der Unterschied der Massen besteht darin, dass die erstere reicher an Kaolin und *Cornish stone*, die zweite reicher an plastischem Thone ist. Das aus den Massen dargestellte Biscuit ist bei allen reinweiss und mit Ausnahme der Masse A, welche am wenigsten widerstandsfähig erscheint, mit einer Stahlklinge nicht angreifbar. Die Masse B scheint unter den übrigen die härteste und klingendste zu sein. Die durch Schwefelsäure zersetzbare Thonsubstanz ist bei allen 5 Porzellanmassen wesentlich gleich zusammengesetzt [1]). Die Massen zu chinesischem und japanesischem Porzellan sind eisenfrei (vgl. J. 1880. 485).

Das Mischen der abgemessenen Substanzen im breiigen Zustande erfolgt in grossen Bottichen durch Umrühren; dies geschieht am innigsten und zweckmässigsten, indem man die Schlempe durch eine Pumpe aus dem einen Bottich pumpt und durch ein Sieb in einen zweiten Bottich laufen lässt, aus welchem sie eine zweite Pumpe wieder in den ersten Bottich zurück befördert.

Trocknen der Masse.

Nachdem aus den Setzbottichen das Wasser abgelassen worden ist und die Masse sich als Brei *(barbotine)* mit 44 bis 56 Proc. Wasser abgeschieden hat, muss sie durch Trocknen auf den gehörig knetbaren Zustand (mit etwa 25 Proc. Wasser) gebracht werden.

Durch Verdunstung.

Das Abtrocknen (das Massekochen) durch Verdunstung kann geschehen; indem man die Masse in weiten hölzernen Kasten einem starken Luftzuge aussetzt. Dies ist eine sehr gewöhnliche Methode, die Masse zu trocknen, da aber dieselbe nur während des Sommers Anwendung finden kann und wohl selten eine Fabrik den Sommer hindurch so viel zu liefern vermag, dass sie des Trocknens im Winter überhoben wäre, so sucht man das Abtrocknen durch Wärme zu bewerkstelligen. Das gewöhnliche Mittel des Trocknens der Masse ist das durch Absorption, wozu man sich als absorbirender Unterlage des gebrannten Lehmes (der Ziegelmasse) oder des Gypses bedient.

Durch Absorption.

Das Abtrocknen durch Gyps ist ziemlich kostspielig, weil die absorbirenden Gypswände nach einiger Zeit wieder getrocknet werden müssen und häufig sogar einer Erneuerung bedürfen; ferner geht das Trocknen ziemlich langsam vor sich, weil der Gyps, wenn er eine gewisse Menge Wasser aufgenommen hat, an der Aussenseite erst wieder Wasser abgeben muss, um auf der Innenseite wieder welches aufnehmen zu können.

Durch Luftdruck.

Das Abtrocknen der Masse kann auch geschehen durch Luftdruck; man bringt zu diesem Zwecke die zu trocknende Masse in einen aus porösen Platten zusammengesetzten Kasten, unter welchem man einen luftverdünnten Raum erzeugt, entweder durch Condensation von Wasserdämpfen oder durch Abfliessenlassen von Wasser.

Durch Pressen.

Neuerdings hat man das Trocknen der Masse durch Gyps häufig durch das von Grouvelle und Honoré eingeführte Verfahren des Trocknens ersetzt. Zu diesem Zwecke bringt man die von dem grössten Theile des Wassers bereits befreite Masse in feste hanfene Säcke und setzt sie in einer Schrauben- oder Hebelpresse einem langsam wirkenden Drucke aus. Die gepresste Masse hat im Allgemeinen eine grössere Plasticität, als die durch künstliche Wärme entwässerte Masse; diese Pressmethode ist aber kostspielig, da die Säcke mürbe werden und bald erneuert werden müssen. Weit vorzüglicher ist die Anwendung der Filterpresse, namentlich derjenigen, die unter Hochdruck filtrirt.

Kneten und Faulen der getrockneten Masse.

Die Gleichförmigkeit der Masse erreicht man erst durch Kneten und Faulenlassen (Rotten) der Masse, das Kneten geschieht durch Treten mit den Füssen oder durch Schlagen. Die Plasticität der Porzellanmasse wird wesentlich befördert, wenn man dieselbe an einem feuchten Orte längere Zeit sich selbst überlässt, wo dann eine Art Fäulniss eintritt. Jauche und Moorwasser (mitunter auch Rübenmelasse) sind diejenigen Flüssigkeiten, welche man zur Beförderung der Fäulniss anwendet. Brongniart erklärt den günstigen Einfluss der Fäulniss auf die Masse durch die Annahme, dass sich durch die Fäulniss Gase bilden, welche allen Theilen eine fortwährende Bewegung ertheilen, die einer Mischung der Masse durch Kneten, Schneiden u. s. w. gleichkommt und sie vielleicht in ihrer Wirkung noch übertrifft, weil sie sich auch auf die feinsten Moleküle ausdehnt und so zu sagen keines derselben an seiner Stelle duldet. Salvétat stellt die folgende Hypothese auf: Bei der Fäulniss der Porzellanmasse treten reichliche Mengen von Schwefelwasserstoffgas auf. Dieses Gas entsteht wahrscheinlich durch Reduction des schwefelsauren Kalkes zu Schwefelcalcium, unter Mitwirkung der organischen Substanz und entweicht aus dem Schwefelcalcium, sowie dasselbe mit der Kohlensäure der Luft in Berührung tritt. Die eintretende schwarze Färbung der

1) Vgl. J. 1880. 481; 1881. 480.

Masse und ihr Weisswerden an der Luft ist eine Folge der Bildung von schwarzem Schwefeleisen, welches an der Luft sich zum Eisenvitriol oxydirt, der mit den Waschwässern entfernt wird. Möglicherweise kann auch durch langes Aufbewahren der Masse unter Wasser die Zersetzung eines Theiles des feldspathhaltigen Elementes veranlasst werden. Die hinreichend abgelagerte und wieder weiss gewordene Masse wird mit einem sichelähnlichen Werkzeuge oder auch mit Hülfe hölzerner Messer in feine Späne geschnitten, die von den Massearbeitern wieder zusammengeschlagen und zu Ballen geknetet werden.

Das Formen. Die geknetete und der Fäulniss unterworfen gewesene Porzellanmasse gelangt nun in besondere Räume, in welchen dieselbe geformt wird. Das Formen geschieht entweder: a) durch Drehen auf der Töpferscheibe, b) mit Hülfe von Formen. Die Töpferscheibe (Drehscheibe) besteht in ihrer einfachsten Form aus einer vertikalen eisernen Axe, einer oben darauf befestigten horizontalen hölzernen Scheibe, auf welcher die Masse gedreht wird, und einem unten angebrachten Schwungrade. Nachdem der Dreher die zu formende Masse auf die Scheibe gebracht hat, setzt er den Apparat in Bewegung und hält die Hände mit einem gelinden Drucke gegen die Masse. Hält er die Daumen in den Mittelpunkt und drückt abwärts, so entsteht eine Höhlung, welche sich erweitert, wenn er die Daumen entfernt, und eine glockenähnliche Gestalt annimmt, sobald er die Daumen wieder nähert. Die Hände werden durch Eintauchen in Schlicker, in Wasser fein zertheilte Porzellanmasse, schlüpfrig erhalten. Die Masse wird entweder direkt auf der Holzscheibe oder auf einer Unterlage von Gyps, welche mittels Schlicker auf der Scheibe befestigt ist, gedreht. Bei grossen Stücken wendet man zum Formen die Faust an, bei tieferen Stücken, um gewissermaassen die Finger zu verlängern, Stäbchen, welche mit Schwamm umwickelt sind. Nachdem die Form des Gefässes der wirklichen so nahe als möglich gekommen, vollendet der Dreher die Form mit Hülfe des Steges, einer Art Lehre aus Eisen, Schiefer oder Horn, deren Form sich nach der Art des herzustellenden Gegenstandes richtet. Hierauf schneidet er das geformte Stück mit Hülfe eines feinen Messingdrahtes von der Scheibe ab und bringt es vorsichtig auf ein Brett, um es hier zur ferneren Verarbeitung trocknen zu lassen.

Das Drehen auf der Töpferscheibe.

Das Formen der Gypsformen. Alle Gegenstände von nicht kreisförmigem Querschnitte werden in Formen bearbeitet, welche diejenigen Flächen vertieft enthalten, die auf dem herzustellenden Gegenstande erhaben sein sollen und umgekehrt. Das Formen geschieht entweder: a) durch Pressen und mit Anwendung von trockener Masse; b) mit weicher Masse von Teigconsistenz, oder c) durch Giessen mit flüssiger Masse. Man beginnt mit der Anfertigung des Modells. Die zu formende Porzellanmasse muss hinlänglich geschmeidig sein, um sich in alle Vertiefungen der Form drücken zu lassen, auf der andern Seite muss sie beim Entfernen aus der Form Steifigkeit genug besitzen, um sich nicht mehr zu verbiegen. Die Masse muss demnach in der Form fester geworden sein. Daraus folgt, dass zur Herstellung einer Form nur ein poröses Material, welches Feuchtigkeit zu absorbiren vermag, Anwendung finden kann. Nur der Gyps und der gebrannte Thon besitzen Porosität in hinlänglichem Grade. Gewöhnlich wendet man Formen von Gyps an. Man unterscheidet Ballenformerei und Schwartenformerei. Nach der ersten Art wird die Porzellanmasse in Stücken von der geeigneten Grösse, die von dem Ballen abgeschnitten werden, entweder mit den Fingern oder mit einem besonders zugerichteten Holze so in die Form eingepresst, dass das Stück eine gleichmässige Scherbenstärke erhält. Zwischen die Finger und die Porzellanmasse muss ein feines leichtes Läppchen gelegt werden. Man legt dann, wenn die Form aus zwei Hälften besteht, die beiden Hälften auf einander und vereinigt durch Druck die beiden geformten Hälften. Teller, Tassen und ähnliche Hohlgefässe formt man mit Hülfe von Schwarten, worunter man flache, dünne Blätter von Porzellanmasse versteht, welche man entweder durch Schlagen mit einem hölzernen, mit Schafleder überzogenen Hammer oder durch Auswalzen erzeugt. Das Formen von Porzellangegenständen durch Giessen aus dickem Massebrei beruht gleichfalls auf der Eigenschaft der Gypsformen, Wasser zu absorbiren und auf diese Weise die Porzellanmasse fester zu machen. Die zum Giessen bestimmte Porzellanmasse wird mit Wasser zu einer dicken Schlempe angerührt, welche keine Luftblasen, keine Knoten und Massetheilchen enthalten darf. Sie wird in einen Behälter gebracht, von wo aus sie in die Formen gegossen werden kann, welche auf der inwendigen Fläche mit Hülfe eines Pinsels mit einer dünnen Schicht von Masse überzogen wurden. Man füllt nun die Form mit dem Massebrei an, wobei dafür zu sorgen ist, dass die Luft aus der Form entweichen kann. Nachdem nun durch Absorption von Wasser eine dünne Masseschicht entstanden ist, giesst man die flüssige Masse ab und füllt neue Masse nach, was so oft wiederholt wird, bis die gewünschte Wanddicke erreicht ist. Nach vorstehender Methode stellt man Porzellanröhren und Porzellanretorten dar. Hierbei ist es häufig der Fall, dass die Schablone nicht beweglich, sondern befestigt ist, wodurch der zu formende Gegenstand einen weniger ungleichmässigen Druck erfährt. Es kommt selten vor, dass der geformte Gegenstand ohne weiteres getrocknet und gebrannt werden könne; in den meisten Fällen ist noch ein Ab-

Formen durch Giessen.

Das Nachbessern und Ansetzen.

drehen, Ausbessern, Verzieren durch Guillochiren und endlich ein Ansetzen von besonders geformten Theilen, z. B. Henkeln, nothwendig.

Fertigen von Porzellangegenständen ohne Formen. Gewisse Porzellanarbeiten werden aus freier Hand gefertigt, so die Sculpturarbeiten und die Anfertigung von Blumen, von welchen letzteren man die Blätter, Stengel, Kelche und Blumenkronen so wie alle übrigen Theile mit Hülfe des Bossirgriffels bildet. Feine Blätter werden indessen auch häufig in grosser Anzahl auf einmal in Gypsformen gepresst. Die Unmöglichkeit, freischwebende Theile wie Halme, Blumenstengel in Porzellanmasse auszuführen, welche sich beim Trocknen und Brennen verziehen oder umsinken würden, beschränkt einigermaassen die Auswahl unter den Blumen; man formt daher die Blumen meist ohne Stengel und macht diesen dann aus Draht. Die Blätter werden in der inneren Handfläche geformt, deren Furchen die Aderung des Blattes ziemlich täuschend nachbilden. Eine andere Arbeit aus freier Hand ist die Verzierung von Figuren mit Spitzen, Stickereien u. s. w., welche man mit Hülfe von Tüll und gehäkeltem Zeug darstellt; man benetzt es mit Wasser, taucht es in Schlicker, legt es in die betreffende Stelle des Porzellangegenstandes auf und lässt es trocknen. Während des Brennens wird die organische Substanz, aus welcher der Tüll oder das Zeug besteht, zerstört und es bleibt das Porzellangewebe allein zurück.

Trocknen der Porzellanwaaren. Nachdem die Porzellanwaaren geformt und durch das Abdrehen u. s. w. vollendet worden sind, werden sie an den Trockenort gebracht, wo das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Schatten vor sich geht. Da die Moleküle der Masse in dem Grade einander näher gerückt werden, als daraus die Feuchtigkeit verschwindet, so findet ein Schwinden, d. h. ein Abnehmen des Volumens statt, welches indessen die Proportionen unangetastet lässt, wenn das Trocknen gleichmässig geschieht. Die zu trocknenden Waaren bleiben auf Brettergestellen so lange sich selbst überlassen, bis sie keine Feuchtigkeit mehr verlieren.

Glasur und Glasiren. Nur eine geringe Anzahl von Porzellangegenständen kommt unglasirt, als sogenanntes Biscuit, in den Handel. Die meisten Porzellangegenstände sind mit einem glänzenden glasähnlichen Ueberzuge, mit der Glasur überzogen (S. 455). Alle Glasuren, welche in der Fabrikation von irdenen Waaren überhaupt Anwendung finden, lassen sich unter folgende vier Abtheilungen bringen: 1) Erdglasuren sind durchsichtige Gläser aus Kieselerde, Thonerde und Alkalien geschmolzen; sie sind höchst strengflüssig und schmelzen in der Regel bei derselben Temperatur, bei welcher die Masse ihre Gare erlangt. Die Glasur des harten Porzellans ist eine solche Erdglasur. 2) Bleihaltige Glasuren sind bleihaltige durchsichtige Gläser, welche auch zuweilen neben der Kieselsäure Borsäure enthalten; meist schmelzen sie bei einer Temperatur, welche niedriger ist, als diejenige, bei welcher die Masse sich gar brennt. Das gewöhnliche Töpferzeug und die feine Fayence erhalten eine bleihaltige Glasur. 3) Emailglasuren sind theils weisse, theils gefärbte undurchsichtige Glasuren meist Zinnoxyd neben Bleioxyd (das durch Oxydation einer Legirung von Blei mit Zinn erhaltene Gemenge der beiden Oxyde führt den Namen Aescher oder Calcine) enthaltend; sie schmelzen leicht und dienen zum Maskiren der unangenehmen Farbe der darunter liegenden Masse. 4) Lüster sind meist Erd- und Alkaliglasuren, die die Masse als äusserst dünne Schicht, gleichsam als Hauch überziehen und nicht nur die darunter liegende Masse schützen und undurchdringlich machen sollen (wie die Glasur des gewöhnlichen Steinzeuges, mit Hülfe von Kochsalz und Wasserdämpfen hervorgebracht), sondern auch häufig (wenn sie Metalloxyde enthalten) nebenbei den irdenen Gegenstand zu decoriren bestimmt sind (Goldlüster, Kupfer- und Bleilüster).

Glasur und Scherben. Abgesehen von den Fehlern, welche durch ungenügende Bearbeitung des Thones, mangelhafte Mahlung der Glasuren, ungleichmässige Mischung der Glasurbestandtheile, durch Fehler beim Angiessen, durch Einwirkung der Gase und andere Ursachen entstehen, bleiben nach Seger noch drei Glasurfehler übrig[1]), die von der Ausführung dieser Behandlungen vollständig unabhängig sind und wesentlich in der physikalischen und chemischen Beschaffenheit der Scherbenmaterialien einerseits und der Glasur andererseits begründet sind, nämlich das Abblättern der Glasur, das Haarrissigwerden und das gewaltsame Abspringen der Glasur, welches vielfach zu gleicher Zeit mit Zertrümmerung des Scherbens verknüpft ist.

Der Fehler des freiwilligen Abfallens ist zumeist darauf zurückzuführen, dass eine mangelhafte Haftung zwischen Glasur und Scherben stattgefunden hat dadurch, dass aus irgend einem Grunde Stoffe zwischen Glasur und Scherben zwischengelagert sind, die durch die chemische Einwirkung beider nicht zerstört werden, so dass eine unmittelbare Berührung nicht stattfinden konnte. Es kann dies z. B. hervorgerufen werden durch Thonstaub, durch Flugasche

1) J. 1880. 492; 1881. 508; 1882. 610; 1883. 609; 1884. 653.

u. dgl., welche bei einer bestimmten Zusammensetzung der Glasur nicht gelöst werden und gewissermaassen eine trennende Schicht bilden. Das Haften der Glasur auf dem Scherben setzt immer voraus, dass in mehr oder weniger hohem Grade eine chemische Einwirkung der Glasurbestandtheile auf den Scherben stattgefunden hat, dass also der Scherben von der Glasur angefressen worden ist. Ein solches Anfressen wird sich leichter vollziehen, wenn die Glasbildung auf dem Scherben selbst stattfindet, weniger leicht, wenn ein fertig gebildetes neutrales Glas auf den Scherben gebracht wird. Dieses freiwillige Abfallen kommt daher hauptsächlich dort vor, wo man fertig geschmolzene Fritten ohne irgend welchen Zusatz als Glasur aufträgt, z. B. bei der gemeinen Fayence, wo das fertig gebildete Zinnemail auf den Scherben aufgetragen wird. Bei dieser Glasur, welche den Fehler am häufigsten zeigt, wird eine chemische Einwirkung noch dadurch erschwert, dass die Glasurschicht durch ihren Zinnoxydgehalt in der Hitze erheblich dickflüssiger ist, als dies sonst in der Regel bei Glasuren der Fall ist. Bei denjenigen Industriezweigen, welche aber statt fertig gebildeter Glasurmischung entweder Mischungen von Fritte mit Bleioxyden und Sand, Thon u. dgl., oder nur ungefrittete Glasurrohstoffe, wie Glätte mit Sand, mit Thon, mit Kalk u. s. w., verwenden, kann dieser Fehler kaum vorkommen, weil die Glätte, der kohlensaure Kalk u. s. w. ebenso gut auf den Sand in der Glasur wie auf den Sand und Thon im Scherben einwirkt.

Das Berliner Porzellan (S. 435) besteht nach Wagner bis auf einen kleinen Ueberschuss von Kieselsäure, aus an Thonerde freiem Glase und dem Silicate $Al_2O_3 . 3SiO_2$; d. h. es ist überhaupt wie ein Glas zusammengesetzt, nur mit einer so grossen Menge von $Al_2O_3 . 3SiO_2$, dass es nicht transparent und flüssig wird. Nun aber zeigen die Versuche von Bischof, dass das genannte Thonerdesilicat bei der Weissgluthitze sich glasirt; es ist also anzunehmen, dass es mit dem übrigen Glase innig zusammenschmilzt zu einer zähen homogenen Masse, jedenfalls viel inniger als das 2fache Silicat im Meissener Porzellane. Daraus erklärt es sich auch wohl, dass im Dünnschliffe das Berliner Porzellan ein ganz gleichartiges Aussehen hat ohne Ausscheidungen, während das Meissener Porzellan gleichmässig vertheilte Krystalle in einer Glasmasse zeigt. Ferner, da das Berliner Porzellan dieselben Silicate wie Glasur, aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls enthält, so muss die Vereinigung von Glasur und Scherben eine höchst innige sein und beide werden an der Berührungsstelle, indem die Glasur in den Scherben eindringt, einen ganz allmählichen Uebergang bilden der gewissermaassen ein Ideal von Glasur- und Scherbenverbindung ist. Dieser besondere Umstand ist vielleicht der Grund, weshalb das Berliner Porzellan einen so hohen Ruf bei den Chemikern hat. Nicht nur, dass hier Glasur und Masse von solcher Zusammensetzung sind, wie sie das Maximum der Widerstandsfähigkeit gegen chemische Reagentien erfordert, sondern die vollkommene Gleichartigkeit der Zusammensetzung und die innige Verbindung von Glasur und Scherben bewirken es auch, dass bei noch so häufigen Temperaturwechseln u. s. w. keine Lockerung des Zusammenhanges, keine Haarrisse entstehen können.

Das Haarrissigwerden und das gewaltsame Abspringen der Glasur erklären sich durch ungleiche Ausdehnung des Scherbens und der Glasur. Zieht sich die Glasur stärker zusammen als der Scherben, so gibt es Haarrisse, zieht sich der Scherben stärker zusammen, so springt die Glasur ab. — Wenn man nun zur Vermeidung dieser Fehler eine bestimmte Glasur festhält und verändert nach verschiedenen Richtungen die Beschaffenheit des Scherbens, oder hält den Scherben fest und verändert die Beschaffenheit der Glasur nach bekannten Richtungen, so kann man aus den dabei auftretenden Erscheinungen Schlüsse ziehen, in welcher Richtung sich die Ausdehnung des Scherbens und der Glasur durch die vorgenommenen Abweichungen verändert. Bekanntlich übt der Brand des Scherbens einen ganz ausserordentlichen Einfluss auf die Haltbarkeit der Glasur aus. In der Regel wird bei schwachem Brand eine Glasur haarrissig; bei stärkerem Brande nimmt die Haarrissigkeit ab, um schliesslich vollständig zu verschwinden, weil nun die Ausdehnungscoefficienten zwischen Glasur und Scherben gleich sind. Im Allgemeinen nimmt mit der Stärke des Brandes der Ausdehnungscoefficient des Scherbens zu. Wenn man nun auf ein und denselben Scherben mehrere Glasuren ähnlicher Zusammensetzung, aber von verschiedener Schmelzbarkeit aufträgt, wird man durchgehend die Beobachtung machen, dass diejenigen Glasuren, welche bei einer bestimmten unter einander zur Vergleichung genommenen Temperatur als die leicht schmelzbarsten sich erwiesen haben, bei ihrer Haarrissigkeit auch das feinste Maschennetz zeigen und dass, je schwerer schmelzbar die Glasuren sind, desto grossmaschiger die Risse werden und dass bei einer bestimmten Schmelzbarkeit die Haarrissigkeit dann überhaupt ganz aufhört. Der Ausdehnungscoefficient der Glasur wird danach geringer mit der Schwerschmelzbarkeit und grösser mit der Leichtschmelzbarkeit der Glasur.

Zur Beseitigung der Haarrissigkeit oder Absprengung der Glasur soll man die Glasur schwerflüssig machen, den Scherben stärker brennen oder reicher

an Quarz machen, den Quarz feiner nehmen, oder den Feldspathgehalt verringern. Beim Abreissen der Glasur kann man dadurch zu einer haltbaren Glasur kommen, dass man statt der schwerer schmelzbaren nur leichter schmelzbare Glasuren nimmt. Der Scherben kann dahin geändert werden, dass der Thongehalt vermehrt, der Quarzgehalt verringert, dass gröberer Quarz zugesetzt, der Feldspathgehalt erhöht, oder dass schwächer gebrannt wird. Schliesslich ist noch zu bemerken, dass Glasuren im Allgemeinen um so stärker und früher haarrissig werden, je dicker sie liegen. Wenn eine Glasur zum Scherben nicht passt, also nicht denselben Ausdehnungscoefficienten hat, so wird, wenn die beiden Grössen nicht weit aus einander liegen, bei einer dicken Glasur der Bruch sofort eintreten, sobald die Abkühlung bis zu einem bestimmten Grade geschehen ist, häufig schon im Ofen oder beim Herausnehmen oder kurz darauf; bei dünner Glasurschicht geschieht dies erst später. Je dünner die Glasurschicht, desto länger kann sie rissefrei erhalten werden; aber der Bruch wird immer eintreten und man kann die Glasurrissigkeit nicht dadurch heben, dass man die Glasur dünn legt.

Farbige Porzellanglasuren werden bis jetzt wenig angewendet, weil es bei den hohen Temperaturen der Porzellanöfen und bei der bald oxydirenden, bald reducirenden Beschaffenheit der Brenngase schwierig ist, bestimmte Farben mit Sicherheit aus dem Brande hervorgehen zu lassen. Die auf Porzellan gewöhnlich angewendeten Glasuren entsprechen meist der Formel RO . 1 bis $1{,}25 Al_2O_3$. 10 bis $12 SiO_2$. Um nun farbige Glasur herzustellen, fügt man der farblosen Glasur entweder farbige Metalloxyde zu, oder man ersetzt die farblosen Flussmittel nach äquivalenten Verhältnissen durch färbende Metalloxyde. Das erste Verfahren ist nur dann anwendbar, wenn die zugefügten Metalloxyde ein starkes Färbungsvermögen haben, so dass sie nur in geringen Mengen zugesetzt zu werden brauchen, weil sie als Flussmittel wirken und die angegebene Normalformel erheblich verrücken können. Die Folge des Zusatzes färbender Metalloxyde ist Haarrissigkeit der Glasur, welche um so empfindlicher beim Porzellan wirkt, als sie meist von einem Loslösen der Glasurschicht vom Scherben begleitet ist. Das zweite Verfahren ist das richtigere, in so fern dabei die Normalformel nicht verändert wird, also auch ein Haarrissigwerden der Glasur nicht vorkommt. Da aber nur ein Theil der farblosen Flussmittel, deren Gesammtmenge selbst nur 8 bis 11 Procent der Glasur beträgt, durch färbende ersetzt werden darf, so ist hier auch nur ein geringer Spielraum gegeben. Der Anwendung farbiger Glasuren für Hartporzellan tritt noch der Umstand hindernd entgegen, dass es ohne reducirende Flamme kaum gar zu bekommen ist, so dass nur Kobaltoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd, Gold, Platin und Iridium übrig bleiben. Wesentlich günstiger verhält sich die Glasur des Seger-Porzellans, welche der Formel $RO . 0{,}5 Al_2O_3 . 5$ bis $6 SiO_2$ entspricht. Hier kann ohne Schaden mehr färbendes Metalloxyd in die Glasur eingeführt werden, ohne dass sie ein Blindwerden durch sich ausscheidendes Metalloxyd zeigt. Der Hauptvortheil dieser Glasuren besteht aber darin, dass sie sich auch bei oxydirender Flamme brennen lassen; man kann daher auch Kupferoxyd, Nickeloxyd, Uranoxyd u. dgl. anwenden. Verfährt man bei Herstellung der farbigen Glasuren in der Weise, dass man in die Glasur für Kalk äquivalente Mengen von Monoxyden: Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Kupferoxyd, für Thonerde die färbenden Sesquioxyde: Chromoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd und Uranoxyd, einführt, so erhält man eine Farbenskala, deren Glieder nicht nur unter sich eine gleiche chemische Constitution aufweisen, sondern auch nahezu denselben Schmelzpunkt besitzen, sich also in einem Feuer brennen lassen. Bemerkenswerth ist noch, dass sich auf diesem Porzellan auch das chinesische Kupferroth herstellen lässt, was bisher nur in Nanking möglich war (vergl. J. 1884. 682).

Porzellanglasur. In Meissen besteht die Glasur aus

Quarz	37
Kaolin von Seilitz	37
Kalk von Pirna	17,5
Porzellanscherben	8,5
	100,0

In der Berliner Porzellanfabrik setzt man die Glasur zusammen aus

Kaolin von Morl (bei Halle)	31
Quarzsand	43
Gyps	14
Porzellanscherben	12
	100

Auftragen der Glasur. Das Auftragen der Glasur kann in der Thonwaarenfabrikation auf vielerlei Weise geschehen, nämlich: 1) durch Eintauchen, 2) durch Bestäuben, 3) durch Begiessen, 4) durch Verflüchtigen. Man trägt entweder die Glasur in Substanz mit allen Ingredienzien auf (durch Eintauchen und Begiessen), oder man führt der Masse gewisse Bestandtheile direkt (durch Bestäuben) oder durch Verflüchtigen zu, welche mit der Masse zu Glasur zusammentreten.

Durch Eintauchen. 1) Das Glasiren durch Eintauchen ist die zum Glasiren des Porzellans, der feinen Fayence und zuweilen des Töpferzeuges angewendete Methode; sie erfordert denjenigen Grad von Porosität der Masse, um Flüssigkeiten begierig zu absorbiren; zugleich muss die Masse so viel Zusammenhang besitzen, dass sie vom Wasser nicht mehr aufgeweicht wird. Um daher die geformten und getrockneten Porzellangegenstände in den Zustand zu versetzen, in welchem sie mit Wasser zusammengebracht, nicht mehr ihre Form verlieren, müssen sie vorher gebrannt werden. Das ächte Porzellan wird deshalb vor dem Glasiren einem schwachen Brand, dem Verglühen unterworfen. Die mit Wasser gemahlene Glasur wird mit Wasser zu einem dünnflüssigen Teig wiederum ungefähr von der Consistenz der Kalkmilch angerührt. Taucht man ein verglühtes Geschirr in die Glasurbrühe, so wird ein Theil des Wassers von der porösen Masse rasch absorbirt und das in dem Wasser suspendirt gewesene Glasurmehl wird ähnlich einem Niederschlag auf einem Filter, auf der Oberfläche des Porzellans zurückbleiben und sich daselbst als eine gleichmässige Schicht verdichten.

Glasiren mittels Bestäuben. 2) Das Glasiren mittels Bestäuben ist die einfachste und billigste Glasirmethode und findet nur bei gröberen Waaren Anwendung, die zu einem so niederen Preise verkauft werden, dass ein Verglühen der Masse, um ihr die Eigenschaft, im Wasser sich zu zertheilen, zu benehmen, als zu kostspielig nicht möglich ist. Man beutelt über die frisch geformten noch feuchten Waaren Bleiglätte oder Mennige, zuweilen nur Bleiglanzpulver (Glasurerz); es bleibt alsdann eine Schicht davon auf der feuchten Oberfläche haften. Diese Pulver liefern das Bleioxyd, die Masse die Kieselsäure und die Thonerde, welche zur Bildung der Glasur erforderlich ist. In neuerer Zeit hat man zum Bestäuben ein fein gepulvertes Gemenge von Zinkblende und calcinirtem Glaubersalz vorgeschlagen.

Durch Begiessen. 3) Das Glasiren durch Begiessen findet bei Geschirren Anwendung, welche keine Porosität und demnach kein Absorptionsvermögen mehr besitzen. Derartige Geschirre sind das Frittenporzellan und das englische Porzellan. Das Glasiren durch Begiessen kommt aber auch vor bei dem gewöhnlichen Töpferzeug und bei einigen Arten von Fayence. Man gibt der Glasurbrühe Rahmconsistenz und giesst davon in oder auf die zu glasirenden Waaren, indem man sie durch eigenthümliches Bewegen und durch Schwenken überall auszubreiten sucht. Durch dieses Glasirverfahren hat man die Möglichkeit, das Innere eines Gefässes mit einer andern Glasur als die äussere Fläche zu versehen. So sind z. B. viele Fayencen inwendig weiss und auswendig braun glasirt.

Durch Verflüchtigen. 4) Das Glasiren durch Verflüchtigung wird auf die Weise ausgeführt, dass man gegen das Ende des Brandes in dem Ofen einen salzigen oder metallischen Dampf bildet, der sich mit der Kieselsäure der Masse zu einem wirklichen Glase verbindet. Die nach der Verflüchtigungsmethode glasirten Gegenstände sind so zu sagen nur auf der Oberfläche polirt, alle Formen bleiben demnach gänzlich unverändert. Man verfährt hierbei auf zweierlei Weise: nach der gewöhnlichen Art, die nur bei solchen Waaren Anwendung finden kann, welche ohne Kapseln und offen gebrannt werden, wirft man Kochsalz in den Ofen und bringt auf die Feuerungen grünes Holz, welches zur Bildung von wasserreichem Rauch Veranlassung gibt. Da das Kochsalz schon in der Rothglühhitze Dampfgestalt annimmt, so ist das Innere des Ofens mit den Dämpfen desselben angefüllt, welche mit den Wasserdämpfen zu Salzsäure und Natron sich umsetzen. Letzteres schlägt sich auf die Masse nieder und bildet mit der

kieselsauren Thonerde derselben ein Glas, das den Gegenstand überzieht. Die Glasur bildet sich eben so vollständig im Innern der Gefässe, als an der äusseren Oberfläche. In neuerer Zeit verwendet man immer mehr und mehr die Borsäure zum Glasiren. Bei feinem Steinzeug, das in Kapseln eingesetzt gebrannt wird, verfährt man behufs des Glasirens durch Verflüchtigen auf die Weise, dass man die innere Fläche der Kapseln mit den Substanzen überzieht, durch deren Verflüchtigung eine Glasur auf den eingesetzten Gefässen sich bilden soll. Eine sehr gebräuchliche Mischung zum Glasiren der inneren Kapselfläche besteht aus Potasche, Bleiglätte und Kochsalz. Während des Brennens verflüchtigt sich einerseits Kochsalz und andererseits Chlorblei, die mit der Kieselsäure der Geschirrmasse sich zu einer dünnen Glasschicht verbinden. Man wendet in England auch häufig Borsäure an, die bei hoher Temperatur auch sich verflüchtigt. Diese Art des Glasirens, besonders in der britischen und nordamerikanischen Thonwaarenfabrikation heimisch, wird *Smearing* genannt.

Lüster und Flowing colours. Hierher gehören auch die Lüster und die *flowing colours* der Engländer, wodurch die Weisse des Porzellangrundes auf liebliche Weise abgeändert wird. Man erhält diese Farben, indem man die Kapseln mit einem Gemenge von Chlorcalcium, Chlorblei und Thon bestreicht und gewisse Metalloxyde wie Kobaltoxyd in kleinen Gefässen in die Kapseln stellt. Die Metalloxyde werden in Chlormetall verwandelt und verflüchtigt und setzen sich gleich einem Nebel auf dem Geschirre ab.

Die Kapseln oder Kasetten. Aus Porzellanmasse hergestellte Gegenstände und überhaupt feinere irdene Waaren dürfen beim Brennen nicht der freien Einwirkung der Flamme ausgesetzt sein, weil Flugasche und Rauch eine Verunreinigung derselben bewirken würde; man muss sie deshalb in einer Umhüllung brennen, welche zu diesem Zwecke eigens aus Thon verfertigt und Kapsel oder Kasette genannt wird. Man fertigt die Kapseln aus feuerfestem Thon, welcher mit gestossenen, schon gebrannten Kapselscherben (Chamotte oder mit Quarzsand) stark versetzt ist. Durch diesen Zusatz ist das Schwinden und auch die Gefahr des Verziehens und Reissens der Kapsel stark vermindert. In der Kapsel legt man zuerst eine ebengeschliffene Platte aus Kapselmasse (Pumbse) und stellt erst auf diese das Porzellan. Das Einsetzen der Porzellangeschirre in die Kapseln erheischt die grösste Sorgfalt. Hat der Arbeiter in die sorgfältig gereinigte Kasette den Pumbs gelegt, so bringt er das betreffende Porzellanstück, ohne dessen Glasur zu verletzen, an seinen Ort, so dass es die Kapsel ausser mit dem Fusse nirgends berühre. Auf diese Kapsel kommt eine zweite, darauf eine dritte u. s. f., bis eine Säule entstanden ist, welche der Einsetzer nach dem Ofen hin trägt.

Brennen des Porzellans. Das Brennen des Porzellans. Das Brennen des Porzellans zerfällt in das Verglühen, eine Vorbereitungsarbeit für das Glasiren, und in das Glattbrennen, wodurch die Porzellanwaaren gargebrannt werden und zwar Masse und Glasur zu gleicher Zeit. Die Gare erfolgt erst bei Weissglut, bei welcher Temperatur das Porzellan erweicht und ausserordentlich leicht seine Formen verliert. Die schmelzende Glasur haftet an allen Gegenständen, welche sie während des Brennens berührt; auch ist die weisse Farbe, die das Porzellan zeigt, keineswegs mit der Masse und deren Mischung gegeben, sondern von der Beschaffenheit des Feuers abhängig. In letzterer Hinsicht ist Gleichmässigkeit der Hitze und richtige Beschaffenheit der Flamme unerlässlich.

Der Porzellanofen. Die eingekapselte Waare wird in Stössen in den Ofen eingesetzt. Die Einrichtung des Porzellanofens ist durch Fig. 211 im Durchschnitt und Fig. 212 in der äusseren Ansicht ersichtlich. Der Ofen ist ein stehender Flammenofen mit drei Etagen und fünf Feuerungen mit Holzfeuerung eingerichtet. Im Allgemeinen stellt ein solcher Ofen einen hohen Cylinder vor, dessen obere Decke eine Kuppel bildet, aus der in der Axe der Schornstein sich erhebt. Die flachen Gewölbe oder Etagen, in welche er abgetheilt ist, communiciren durch Feueröffnungen. Die beiden Etagen L und L' dienen zum Gar-, Glatt- oder Starkbrennen des Porzellans; die obere Etage L'', die Krönung genannt, dient zum Rohbrennen. Am Boden der beiden untern Abtheilungen sind die fünf Feuerungen angebracht, gemauerte viereckige Kästen f, deren eine Wand vom Ofen selbst gebildet ist; in jedem Kasten liegt unten ein Rost. Von jedem Feuerkasten führt unten eine Oeffnung g durch die Ofenwand in den Ofen. Die Oeffnung T des Aschenraumes G ist während des Brennens verschlossen, durch eine Oeffnung o wird das Brennmaterial auf den Rost aufgegeben. Die Feuerkästen können mittels eines eisernen Schiebers verschlossen werden. Das Innere des Ofens besteht aus Chamottesteinen und aussen ist derselbe mit eisernen Schienen versehen. In jede Etage führt eine Thüre P zum Einsetzen und Ausnehmen des Porzellans; sie wird nach der Beschickung mit feuerfesten Steinen zugesetzt und verschmiert. Die Heizung geschieht zuerst in den unter den Feuerungen befind-

lichen Feuerkammern, indem man etwas Holz darin anwendet. Ist durch dieses schwache Feuer, das Flattirfeuer (Lavir- oder Vorfeuer), die Waare bis zum starken Rothglühen erhitzt worden, so beginnt man das Scharf-, Gut oder Glattfeuer. Später feuert man nicht mehr in der Feuerkammer, sondern legt das Holz in die vorspringende Oeffnung. Hier findet das Verbrennen so statt, dass von oben die Luft eintritt und dann durch das Brennmaterial hindurch in den Ofen

Fig. 211.

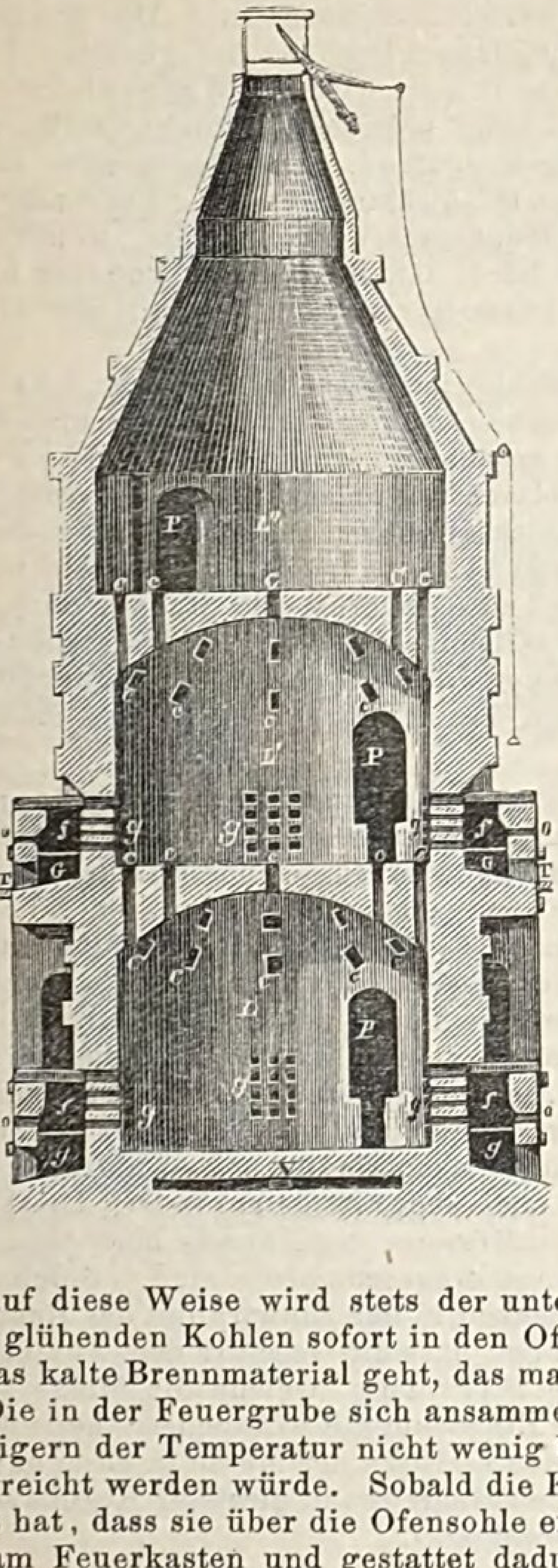
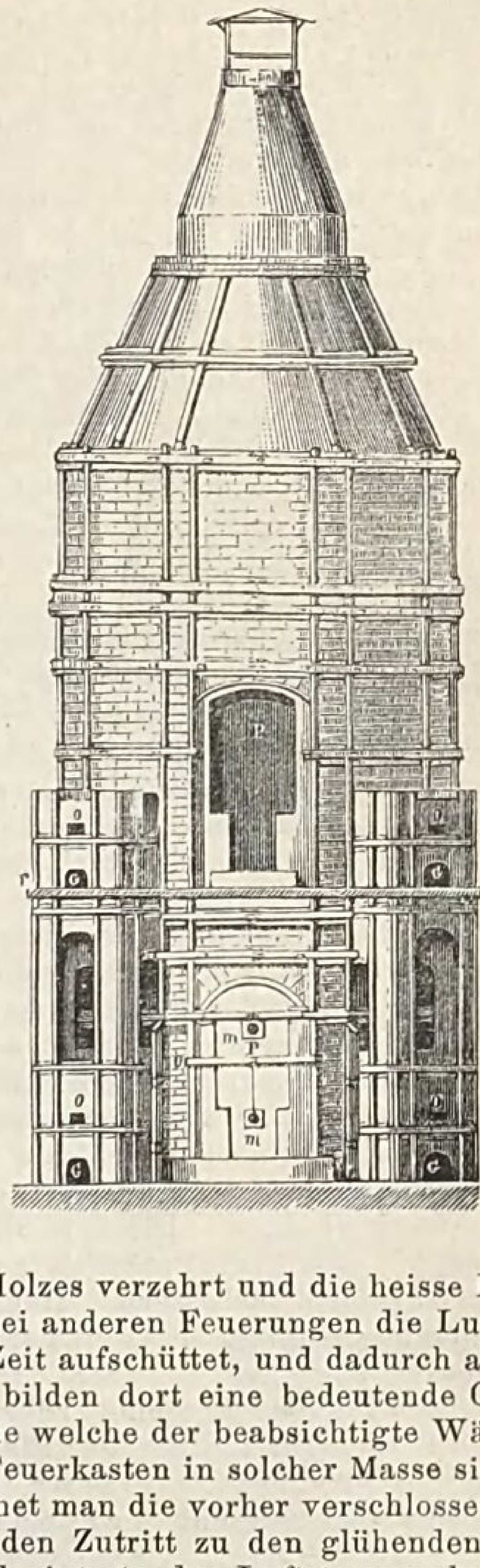


Fig. 212.



geht. Auf diese Weise wird stets der untere Theil des Holzes verzehrt und die heisse Luft tritt aus den glühenden Kohlen sofort in den Ofen, während bei anderen Feuerungen die Luft zuletzt durch das kalte Brennmaterial geht, das man von Zeit zu Zeit aufschüttet, und dadurch abgekühlt wird. Die in der Feuergrube sich ansammelnden Kohlen bilden dort eine bedeutende Glut, die zum Steigern der Temperatur nicht wenig beiträgt, ja ohne welche der beabsichtigte Wärmegrad kaum erreicht werden würde. Sobald die Kohle in dem Feuerkasten in solcher Masse sich angesammelt hat, dass sie über die Ofensohle emporsteigt, öffnet man die vorher verschlossenen Zuglöcher am Feuerkasten und gestattet dadurch der Luft den Zutritt zu den glühenden Kohlen. Auf solche Weise wird die Flamme durch den horizontal eintretenden Luftstrom mehr zur Axe des Ofens hingeführt. Während des Scharffeuerns sind die Feuerherde (die Schüren) wahre Generatoren und man hat so in jedem Feuerraum zwei Verbrennungen über einander, die sich wechselseitig bedingen. So lange der Ofen nicht in voller Weissglühhitze steht, hat man nicht nöthig, sich von der Höhe der Temperatur genauere Kenntniss zu verschaffen; ist aber Weissglühhitze eingetreten, so sucht man durch Probeziehen den Stand näher zu ermitteln. Nachdem nämlich die Kapselsäulen oder Stösse in den Ofen eingesetzt waren, vermauert man, wie oben bemerkt, die Einsetzöffnung, lässt aber in der Mauer eine Probeöffnung, durch welche man glasirte Porzellanscherben in besonders dazu gefertigte Kapseln einsetzt. Nachdem der Ofen weissglühend ist, öffnet man die Probeöffnungen, nimmt die Probescherben heraus und beurtheilt den Schmelzgrad ihrer Glasur. Das Gutbrennen dauert 17 bis 18 Stunden; man verschliesst dann den Ofen und lässt ihn erkalten, wozu 3 bis 4 Tage erforderlich sind. Zum Gelingen des Porzellan-

brennens ist nicht nur eine sehr hohe Temperatur, nicht nur eine reichliche Entwickelung, sondern auch eine bestimmte chemische Beschaffenheit der Flamme Bedingung, insofern letztere von wesentlichem Einfluss auf die Farbe des Produktes ist, so dass häufige Gasanalysen (S. 217) zu empfehlen sind (vgl. J. 1883. 618).

Brennen des Porzellans mit Gasfeuerung. Die Einführung der Gasfeuerung zum Brennen des Porzellans hatte lange Zeit mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen, die indessen in jüngster Zeit durch Möller, Direktor der königl. Porzellanmanufaktur in Berlin (seit Kurzem nach Charlottenburg verlegt) und durch Ingenieur Mendheim beseitigt wurden. Der von letzterem construirte Porzellangasbrennofen mit continuirlichem Betriebe hat günstige Resultate geliefert[1]. Bei dessen stetigem und sicher zu leitendem Brande wird die Waare überaus gleichförmig gebrannt, Verziehungen und Backrisse kommen selbst bei grossen Stücken selten vor und die Ersparnisse an Brennstoff und Kapseln sind sehr bedeutend. Im Gasgenerator lässt sich jedes beliebige Brennmaterial benutzen, während dies bei direkter Feuerung nicht möglich ist. Da man im Gasofen Gas und Luft in jeder beliebigen Menge zur Verfügung hat, so hat man die Flamme ganz in der Gewalt, obgleich es nicht ganz leicht ist, die Mengen von Gas und Luft einander so anzupassen, dass weder ersteres, noch letzteres vorwaltet. Auch hier sind Gasanalysen erforderlich (vgl. S. 478).

Das Entleeren des Ofens und Sortiren der Waare. Nachdem der Ofen gehörig abgekühlt ist, schreitet man zum Entleeren desselben. Das den Kapseln entnommene Geschirr wird einer genauen Prüfung unterworfen, wobei es in vier Sorten geschieden wird: a) in Feingut, wozu alles Geschirr gehört, welches fleckenlos, milchweiss, blasenfrei, spiegelglatt in der Glasur, nicht verbogen und nicht gerissen ist; b) in Mittelgut, welches minder weiss und glatt in der Glasur ist und nur kleine Fehler hat, die man entweder beim Malen decken kann oder beim Gebrauch des Geschirres nicht nachtheilig sind; c) zum Ausschuss gehören alle Stücke, deren Glasur schlecht geschlossen oder eierschalig (d. h. wenn in der Glasur sehr viele feine Pünktchen sichtbar werden) und deren Farbe gelblich ist, die Verunreinigungen der Masse oder Verbiegungen zeigen; d) Stücke endlich mit Blasen oder Rissen, mit groben Verziehungen der Formen sind unverkäuflich und gehören dem Bruchgeschirre an.

Fehler der Porzellanmasse und der Glasur. Die hauptsächlichsten Fehler der Porzellanmasse sind folgende: Risse der Masse; die Porzellanmasse ist kurz und nur wenig plastisch; sie zieht sich beim Trocknen stark zusammen und die kleinste Ungleichheit in der Zusammenziehung beeinträchtigt nicht nur die Form, sondern bewirkt selbst eine Trennung der Theile, die oft erst nach dem Brande als Riss sich bemerklich macht. Ein Aufsitzen des Porzellans auf einer Unterlage ist gleichfalls oft der Grund des Entstehens der Risse. Das Verziehen kann davon herrühren, dass entweder die Flamme zu stark auf gewisse Theile des Stückes wirkte, oder die Masse in Folge fehlerhafter Zusammensetzung zu schmelzbar war. Der Wund oder die Windung; die Porzellanmasse ist so empfindlich gegen Druck, dass sie an einer nur etwas mehr gedrückten Stelle weit weniger schwindet als an andern Stellen und man daher an einem auf der Scheibe gedrehten Stücke die Spirale sieht, nach welcher der Arbeiter beim Aufdrehen mit den Fingern von der Mitte gegen auswärts oder von unten nach auswärts gefahren ist. Dieser Fehler wird der Wund genannt. Die Flecken können von Körnern der Kapseln herrühren, welche auf das darin befindliche Porzellan gefallen und daraus eingeschmolzen sind. Solche Stellen kann man zuweilen ausbessern. Häufig haben die Flecken in der Einwirkung des Rauches auf die Porzellanmasse ihren Grund und tragen dann dazu bei, dass das Geschirr dem Ausschuss beigesellt werden muss (vgl. J. 1883. 618). Die gelbe Färbung, welche die Masse zuweilen während des Brennens annimmt, rührt theils von der Einwirkung des Rauches, theils auch von einer oxydirenden Einwirkung der Flamme her, welche das Eisen der Masse in Eisenoxyd überführt (vgl. S. 440); zeigt die Glasur (S. 455) zahlreiche Haarrisse in gewisser Regelmässigkeit, so nennt man solche Geschirre craquelirte *(vases craquelés)*.

Porzellandecoration. Die Verzierungen des weissen Porzellans — die Porzellandecoration — werden ausgeführt α) mit Farben, oder β) durch Metallüberzüge.

Porzellanmalerei. Die Decoration mit Farben ist Gegenstand der Porzellanmalerei. Sie ist ein Zweig der Glasmalerei, deren Wirkung aber ausschliesslich auf das reflektirte, nie auf das durchgehende Licht berechnet ist. Die Porzellanfarben sind gefärbte Gläser, welche durch Aufschmelzen (Einbrennen) auf die Porzellanmasse Festigkeit und Glanz erlangen. Zur Erzeugung jeder Farbe gehört das farbegebende Metalloxyd und der Fluss. Je nach ihrem Verhalten im

1) Vergl. Gustav Möller, Die neue Bauanlage der königlichen Porzellanmanufaktur zu Berlin 1873.

Feuer theilt man die Porzellanfarben ein in Scharffeuerfarben und Muffelfarben. Erstere enthalten färbende Oxyde, die vollkommen oder mindestens so feuerbeständig sind, dass sie die zum Scharfbrennen erforderliche Hitze unverändert ertragen. Man trägt sie unter der Glasur auf und schmilzt sie mit derselben. Da die meisten Metalloxyde bei der Temperatur des Scharffeuers ganz oder zum Theil sich verflüchtigen und einen unreinen Ton geben, so sind die meisten Porzellanfarben Muffelfarben, welche stets nach dem Glasiren auf der Glasur aufgetragen und in der Muffel eingebrannt werden (vgl. J. 1884. 674). Die in der Porzellanmalerei angewandten Metallpräparate sind folgende:

Eisenoxyd für Roth, Braun, Violet, Gelb und Sepia,
Chromoxyd für Grün,
Kobaltoxyd und Kalium-Kobalt-Nitrit für Blau und Schwarz,
Uranoxyd für Orange und Schwarz,
Manganoxyd für Violet, Braun und Schwarz,
Iridiumoxyd für Schwarz,
Titanoxyd für Gelb,
Antimonoxyd für Gelb,
Kupferoxyd und Kupferoxydul für Grün und Roth,
Ferrochromat für Braun,
Bleichromat für Gelb,
Baryumchromat für Gelb,
Chlorsilber für Roth,
Platinchlorid und Platinsalmiak für Platinfarbe,
Goldpurpur für Purpur und Rosenroth.

Von den vorstehenden Oxyden sind zu Scharffeuerfarben anwendbar das Uranoxyd für Schwarz, das Kobaltoxyd für Blau, das Chromoxyd für Grün, das Mangan- und Eisenoxyd für Braun und Schwarz, das Titanoxyd für Gelb, Nickeloxyd für Olivengrün, Gold für Rosa, Iridium und Platin für Schwarz und Grau. Die meisten Metalloxyde, so das Eisenoxyd, das Chromoxyd, das Iridiumoxyd, besitzen schon von Hause aus den gewünschten Ton; diese werden nur mit dem Flussmittel zusammengerieben und als Farbe benutzt; einige Oxyde erlangen die verlangte Färbung erst, wenn sie durch Schmelzen in Silicate oder Borate, überhaupt in Gläser übergegangen sind. So müssen z. B. Kobaltoxyd und Kupferoxyd erst mit Kieselsäure und Borsäure, Antimonoxyd mit dem Bleioxyd des Flusses zusammentreten, damit eine blaue, grüne oder gelbe Farbe sich bilde. Letztere Farben heissen Schmelzfarben, weil sie ihre Farbe erst erhalten, wenn sie mit dem Flussmittel zusammengeschmolzen werden, zum Unterschiede von den Frittefarben, deren Verwendung ein Fritten vorausgehen muss, durch welches die Farbe in einen halbverglasten Zustand versetzt wird.

Das Einbrennen der Farben geschieht bei den Scharffeuerfarben im Gutofen mit dem Aufbrennen der Glasur-, bei den Muffel- oder Schmelzfarben dagegen in der Muffel (Fig. 213 u. 214) aus Kapselmasse gefertigt, welche in dem Muffelofen zum Glühen erhitzt wird; die vordere Wand der Muffel dient als Thüre zum Eintragen des Geschirres, das Rohr *o*, um die Temperatur und den Grad des Abgebranntseins zu beobachten; das von der Mitte der oberen Wölbung der Muffel sich erhebende Rohr *m* gestattet den sich entwickelnden Terpentinöl- oder Lavendelöldämpfen den Abzug. Beide Röhren sind mit Thonpropfen verschlossen. Fig. 214 zeigt eine eingesetzte Muffel mit Geschirr, so wie sie zu Sèvres üblich ist. Sobald die Muffel lebhaft rothglüht, beginnen die Farben zu fliessen; man öffnet von Zeit zu Zeit das Schauloch, um den Augenblick wahrzunehmen, wo die spiegelnde Oberfläche anzeigt, dass die Farben vollkommen geflossen sind. Das Schaurohr und das obere Abzugsrohr der Muffel dürfen nie zu gleicher Zeit geöffnet werden, damit nicht ein kalter Luftstrom in die Muffel dringt. Da die Muffelfarben stets auf der Glasur sich befinden, so lassen sich meist fühlbare Erhabenheiten wahrnehmen; da

Fig. 213.

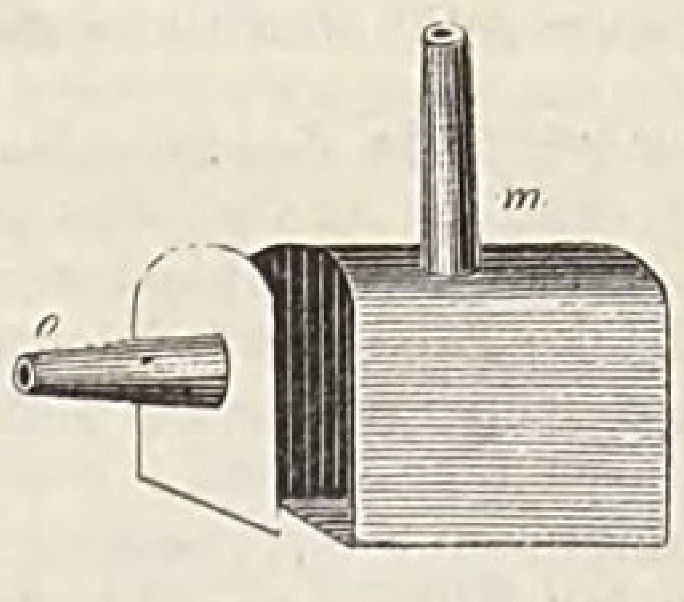
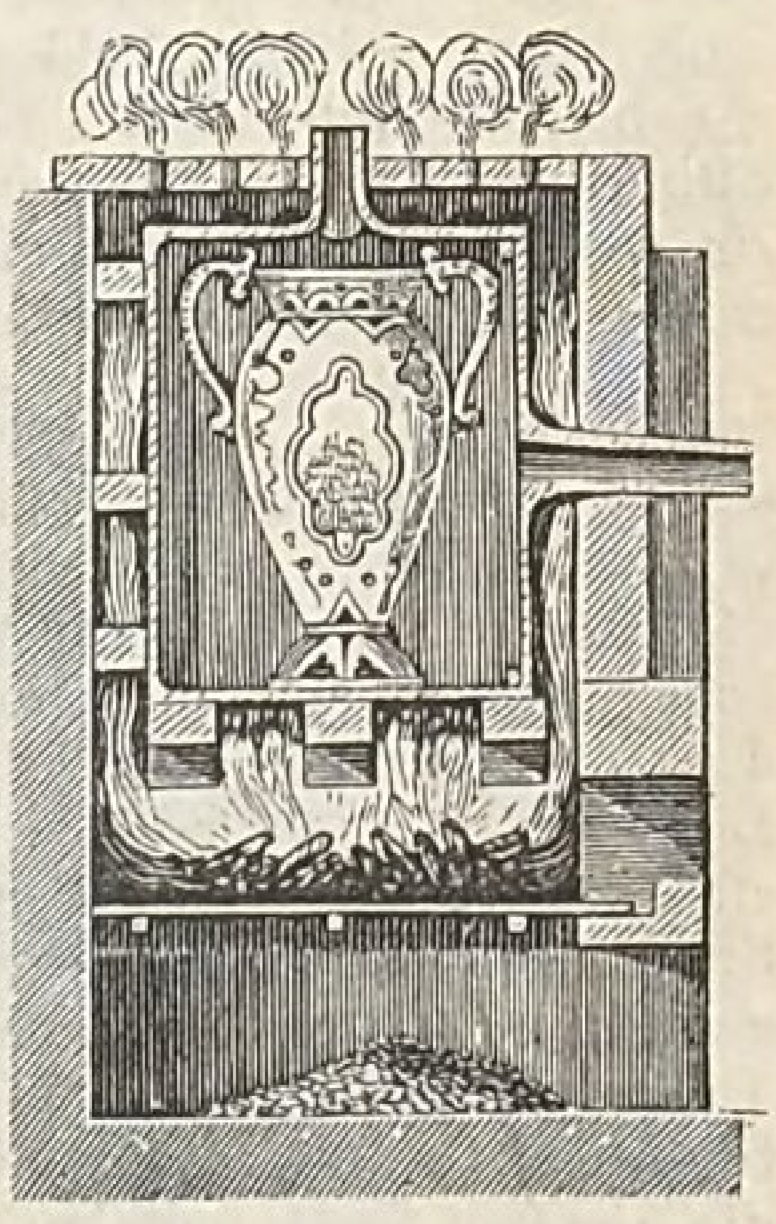


Fig. 214.



sie ausserdem gefärbte Bleigläser und deshalb weich sind, so unterliegen diese Farben doppelt der Abnutzung — Uebelstände, die bei den Scharffeuerfarben, als unter der Glasur liegend, nicht vorkommen.

Vergoldung des Porzellans. Unter der Verzierung des Porzellans mit Metallen steht die Vergoldung oben an. Das hierzu angewendete Gold wird aus seiner Lösung in Königswasser entweder durch Ferrosulfat oder durch Mercuronitrat oder vortheilhafter noch durch Oxalsäure gefällt. Vor seiner Anwendung wird das Gold mit dem Flussmittel auf das Innigste gemischt. Man wendet als Fluss basisches Wismuthnitrat an und verdünnt das Gold mit Quecksilberoxyd. Das Muschel- oder Malergold, dessen man sich ebenfalls zum Vergolden bedient, besteht aus den Schabinen von der Bereitung des ächten Blattgoldes. Diese Schabinen werden mit einem in siedendem Wasser leicht löslichen Stoff, wie Zucker, Salz oder Honig, fein gerieben. Die Vergoldung muss auf die von Fett vollständig befreite Fläche aufgetragen werden, weil sonst das Gold durchaus nicht adhäriren würde. Das Gold wird entweder mit dem Pinsel oder durch Druck aufgetragen. Das Einbrennen geschieht in der Muffel. Da das Gold dabei nicht schmilzt, sondern nur durch den schmelzenden Fluss auf das Porzellan befestigt wird, so zeigt es nach dem Brennen keinen Glanz (Mattgold), welchen es erst durch das Poliren (Vorpoliren mit glattem Achat und Reinpoliren mit Blutstein) erhält. Ganz verschieden von der vorstehenden Vergoldung ist die Meissner Vergoldung oder Glanzvergoldung (zuerst 1830 auf der königl. sächs. Porzellanfabrik in Meissen angewendet), deren Glanz nicht nur durch Reiben und Poliren hervorgebracht wird, sondern während des Brennens selbst entsteht. Das hierzu angewendete Goldpräparat ist eine dunkelbraune, nach gewissen ätherischen Oelen u. dgl. (z. B. Fenchelöl, Sassafrasöl, Nitrobenzol) riechende Flüssigkeit, welche alle Bestandtheile vollkommen gelöst enthält und beim Aufbewahren kein Gold abscheiden darf. Es wird mit dem Pinsel aufgetragen und der Ueberzug vor dem Aufbrennen getrocknet. Beim Erhitzen überzieht es das Porzellan gleich einem Goldspiegel. Das Präparat enthält das Gold in der Menge von 8 bis 16 Proc. und zwar in Form von Goldchlorid, Goldsulfuret oder Knallgold, ausserdem sind meist kleine Mengen von Wismuth, die das Aufbrennen begünstigen, vorhanden. Das Lösungsmittel ist häufig eine Lösung von Schwefel in Terpentinöl, Lavendelöl oder ähnlichen ätherischen Oelen. Ob ein Gegenstand durch gefälltes metallisches Gold oder durch ein Glanzgoldpräparat (wie z. B. durch das von Bergeat in Passau) vergoldet ist, lässt sich mit Sicherheit nicht durch Streichen mit dem Finger, mit Leder oder durch Kratzen mit den Nägeln u. s. w. beurtheilen. Führt man aber die vergoldete Fläche einige Male gegen das Haupthaar, so nimmt dieses die Glanzvergoldung wie eine feine Feile weg, wogegen die ächte Vergoldung durch diese Behandlung nicht leidet.

Durch Glanzvergoldung.

Durch Silber und Platin. Das Versilbern und Platiniren ist nur in geringer Ausdehnung üblich. Das metallische Silber wird aus seiner Lösung durch Kupfer oder Zink, das Platin aus neutralem Platinchlorid durch Kochen mit Kali und Zucker gefällt. Das Schwarzanlaufen der Versilberung auf Porzellan durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen kann man nach Rousseau verhindern, wenn man vor dem Brennen auf das Silber eine sehr dünne Schicht Gold ausbreitet. Es entsteht dann eine weisse Legirung von Gold-Silber, welche beständig ist. Es sind indessen zum Gelingen viele Vorsichtsmaassregeln nöthig. Silber und Platin werden mit basischem Wismuthnitrat gemengt, aufgetragen und eingeschmolzen; sie werden nachträglich polirt. Glanzplatin oder Platinlüster erhält man durch Auftragen von Platinsalmiak mit Lavendelöl oder Schwefelbalsam und Einbrennen.

Lithophanien. Das Durchscheinende des Porzellans hat man zur Darstellung der Lithophanien oder Lichtbilder benutzt; es sind dies in flache Gypsformen mit Reliefzeichnungen gepresste dünne und nicht glasirte Porzellanplatten, welche im durchfallenden Lichte in Folge der zweckmässig abgestuften Dicke Licht und Schatten der Figuren mit einer sonst unerreichbaren Wärme und Weichheit im Uebergange der Töne zeigen. Eine grosse Aehnlichkeit mit den Lithophanien haben die unter dem Namen Email ombrant oder Email de Rubelles oder Lithoponien angefertigten Porzellan- und Fayencegegenstände; in Bezug auf die Pressung zeigen sie aber das Entgegengesetzte der Lithophanien, weil bei dem Email ombrant die dunkelsten Stellen gerade am meisten vertieft, daher am dünnsten sein müssen, und das Bild nicht im durchgehenden, sondern im auffallenden Lichte betrachtet wird. Man wendet diese Verzierung auf Tafelservice und Kacheln an; diese Gegenstände erhalten durch Formen eingedrückte Vertiefungen, welche dann mit halbdurchsichtiger gefärbter Glasurmasse ausgefüllt werden, wobei die tiefsten Stellen dickere Schichten von Glasur aufnehmen und daher dunkler erscheinen als die erhabeneren Stellen, welche weniger mit Glasur bedeckt werden und dadurch heller bleiben. Derartige Sachen in Steingut werden in prachtvoller Ausführung von Villeroy und Boch in Mettlach geliefert.

II. *Weiches oder Frittenporzellan.*

Französisches Frittenporzellan. Das weiche oder Frittenporzellan wird als französisches und englisches unterschieden.

Das französische oder eigentliche Frittenporzellan (mit welchem im vorigen Jahrhundert die Fabrikation des Porzellans überhaupt in Frankreich und Italien begann) ist eine 1695 von Morin in St. Cloud bei Paris erfundene glasartige Masse (ein unvollständig geschmolzenes Alkalierdesilicat), ohne Zusatz von Kaolin, mit bleihaltiger, dem Krystallglas ähnlicher Glasur. Es gehört demnach nur uneigentlich zu den Thonwaaren, die Aehnlichkeit mit dem Porzellan entspringt nur aus der unvollkommenen Schmelzung der durch Uebersetzung mit Kalk und Thonerde strengflüssig gemachten Masse.

Die Masse zu dem Frittenporzellan wird zusammengesetzt: 1) aus der Fritte, ein mit Kieselerde stark übersetzter Glassatz, aus Sand, Kalk, Potasche und Soda zusammengesetzt, 2) aus Mergel, um Thon beizufügen, 3) aus Kreide, als kalkigem Bestandtheil. Die Verhältnisse dieser drei Gemengtheile waren im Allgemeinen: 75 bis 75 Th. Fritte, 17 bis 8 Th. Mergel und 8 bis 17 Th. Kreide. Die Fritte wird mit Kreide und Kalkmergel gemischt, als dünner Brei fein gemahlen, als Brei einige Monate lang aufbewahrt, getrocknet, von Neuem gepulvert und durchgebeutelt. Der an und für sich kurzen Masse ertheilt man einen gewissen Grad von Plasticität durch Zusatz von Seifen- oder Leimwasser oder Gummischleim. Das Frittenporzellan wird in Kapseln gargebrannt, ehe man es mit Glasur versieht; da es während des Brennens sich leicht verzieht, so muss es auf allen Seiten gestützt werden; man brennt es deshalb auf Formen von feuerfestem Thon, die genau die Gestalt der Geschirre haben. Es wird schon in dem Verglühofen des gewöhnlichen Porzellanofens gargebrannt. Die Glasur des Frittenporzellan ist ein zu diesem Behufe eigens bereitetes Krystallglas. Das Frittenporzellan ist leicht an dem Bleigehalt der Glasur zu erkennen. Eine Auflösung einer Schwefelleber einige Zeit in einem Gefässe aus Frittenporzellan aufbewahrt, schwärzt es oberflächlich. — Dem französischen Porzellan steht nahe das Kryolithglas oder Heissgussporzellan (vgl. S. 427).

Englisches Frittenporzellan. Das englische Porzellan (und zum Theil auch der nordamerikanische *Iron stone*) besteht in der Masse aus plastischem Thon, aus Porzellanerde von Cornwall (sogenanntem *China clay*), *Cornish stone* (durch Verwitterung von Pegmatit entstanden), Feuerstein und Knochenasche. Der Zusatz der letzteren, 1802 von Ch. Spade eingeführt (in neuerer Zeit zuweilen durch natürliches Calciumphosphat — Apatit, Phosphorit, Staffelit, Navassit und Sombrerit — ersetzt), befördert die Leichtflüssigkeit des Produktes. Die Glasur besteht aus *Cornish stone*, Kreide, Feuerstein, Borax und Bleioxyd.

Da die Glasur leichter schmelzbar ist als die Masse, so muss letztere im ersten, stärkeren Feuer grösstentheils gargebrannt werden, ehe im zweiten kürzeren Feuer die Glasur aufgebrannt wird; hierin liegt ein wesentlicher Unterschied zwischen hartem und englischem Porzellan. Beim harten Porzellan ist der Grad der Schmelzbarkeit der Masse und der Glasur ziemlich derselbe, namentlich stimmt in dieser Beziehung der Fluss der Masse mit der Glasur überein; während beim englischen und überhaupt beim Frittenporzellan eine Verschiedenheit des Flusses der Masse von dem der Glasur charakteristisch ist. Daraus folgt, dass das englische Porzellan weit weniger haltbar sei und leichter rissig werden muss, als das harte; auf der andern Seite ist die Masse des englischen Porzellans plastischer, bedarf zum Garbrennen wegen der überwiegenden leichtflüssigen Bestandtheile eines geringen Feuers und ist deshalb dem Verziehen beim Brennen weniger ausgesetzt. Auf dieser letzteren Eigenschaft beruht namentlich der Vorzug, dass die englischen Porzellane ohne Schwierigkeit mit geringer Scherbenstärke hergestellt werden können, während andererseits dieselben vermöge ihrer leichtflüssigen bleihaltigen Glasur die Anwendung der schönsten Farbentöne zu Verzierungen gestatten. Das Brennen geschieht in eigenen Etageöfen mittels Steinkohlen oder Gas. Die Geschirre stehen in Kapseln. Die Glasur ist stets bleihaltig. Das Glasiren wird durch Eintauchen bewerkstelligt. In neuerer Zeit spielt die Borsäure als Mittel zum Glasiren des englischen Porzellans eine grosse Rolle.

R. A. Couper fand bei der Analyse in drei Sorten englischen Porzellans:

Kieselsäure	39,88	40,40	39,68
Thonerde	21,48	24,15	24,65
Magnesia	—	0,43	0,31
Kalk	10,06	14,22	14,18
eisenhaltiges Calciumphosphat	26,44	15,32	15,39
Alkali	2,14	5,28	5,79
	100,00	100,00	100,00

Parian und Carrara. Das parische Porzellan oder Parian (dieser Name ist abgeleitet von der durch ihren Marmor berühmten Insel Paros) ist unglasirtes Statuenporzellan von einer dem englischen Porzellan ähnlichen, aber strengflüssigeren Masse, weniger Fluss und mehr Kieselerde enthaltend. Die Farbe der Masse zeigt einen etwas milden gelblichen Ton; die Oberfläche ist wachsartig und fettähnlich schimmernd. Das Parian wurde zuerst von Copeland i. J. 1848 dargestellt, obgleich die Idee, parischen Marmor durch Porzellanmasse nachzuahmen, nicht neu ist. Kühn in Meissen und auch die Nymphenburger Fabrik haben längst Medaillen und Statuetten geliefert, welche mit dem Statuenmarmor grosse Aehnlichkeit haben, obgleich letztere ihrer Zusammensetzung nach sich dem harten Porzellan anschliessen. Die Zusammensetzung des Parian's ist eine sehr verschiedene; manche Probe enthielt Calciumphosphat, andere wieder Baryumsilicat, noch andere endlich nur Kaolin oder Thon und Feldspath. Der Carrara (eine Benennung nach dem durch seinen Marmor berühmten Carrara in der italienischen Provinz Massa-Carrara) steht zwischen Parian und Steinzeug in der Mitte und ist weniger durchscheinend als Parian und von etwas weisserer Farbe.

III. *Das Steinzeug.*

Steinzeug. Das Steinzeug schliesst sich unmittelbar an das Porzellan an, insofern seine Masse dicht, klingend, kleinkörnig, gleichartig, nicht an der Zunge hängend und somit undurchlassend für Feuchtigkeit ist. Die Masse ist halb verglast, aber nicht aufgelöst wie bei dem Porzellan und nur an den Kanten oder kaum durchscheinend. Das feine weisse Steinzeug unterscheidet sich nur durch Abwesenheit der durchscheinenden Eigenschaft äusserlich von dem Porzellan. Man unterscheidet das Steinzeug

α) als porzellanartig glasirtes,

β) als weisses oder gefärbtes unglasirtes,

γ) als gemeines Steinzeug, mit Kochsalz glasirt.

α) Das feine weisse Steinzeug besteht in der Masse aus plastischem, sich weiss brennendem, weniger feuerbeständigem Thon mit Zusatz von Kaolin und Feuerstein und einem feldspathartigen Mineral (in der Regel Cornish stone) als Flussmittel. Die Glasur enthält Bleioxyd und Borax und ist durchsichtig. Das Flussmittel ist in dem Steinzeug stets in grösserer Menge vorhanden als in dem Porzellan und macht gewöhnlich mehr als die Hälfte des Gewichtes der Masse aus. Daraus folgt, dass das Steinzeug im Porzellanofenfeuer zusammenschmilzt und nur bei weit niedrigerer Temperatur gebrannt werden kann. Da die Masse zum Theil aus plastischem Thone besteht, so ist sie weit bildsamer als die Porzellanmasse. Demnach ist das Steinzeug als ein Ersatzmittel für das Porzellan zu betrachten, dessen grössere Wohlfeilheit in der Leichtigkeit beruht, mit welcher es geformt und gebrannt werden kann, während es mit dem Porzellan die Eigenschaft der Undurchdringlichkeit für Flüssigkeiten theilt. Nach den Mittheilungen von Salvétat (1874) wendet man gegenwärtig in der französischen Steinzeugfabrikation häufig Feldspath anstatt des Kaolins an, wodurch eine beträchtliche Ersparniss erzielt wird. Die Brenntemperatur wird nämlich dadurch erniedrigt, da die Versinterung des Feldspathes leichter vor sich geht als die des Kaolins.

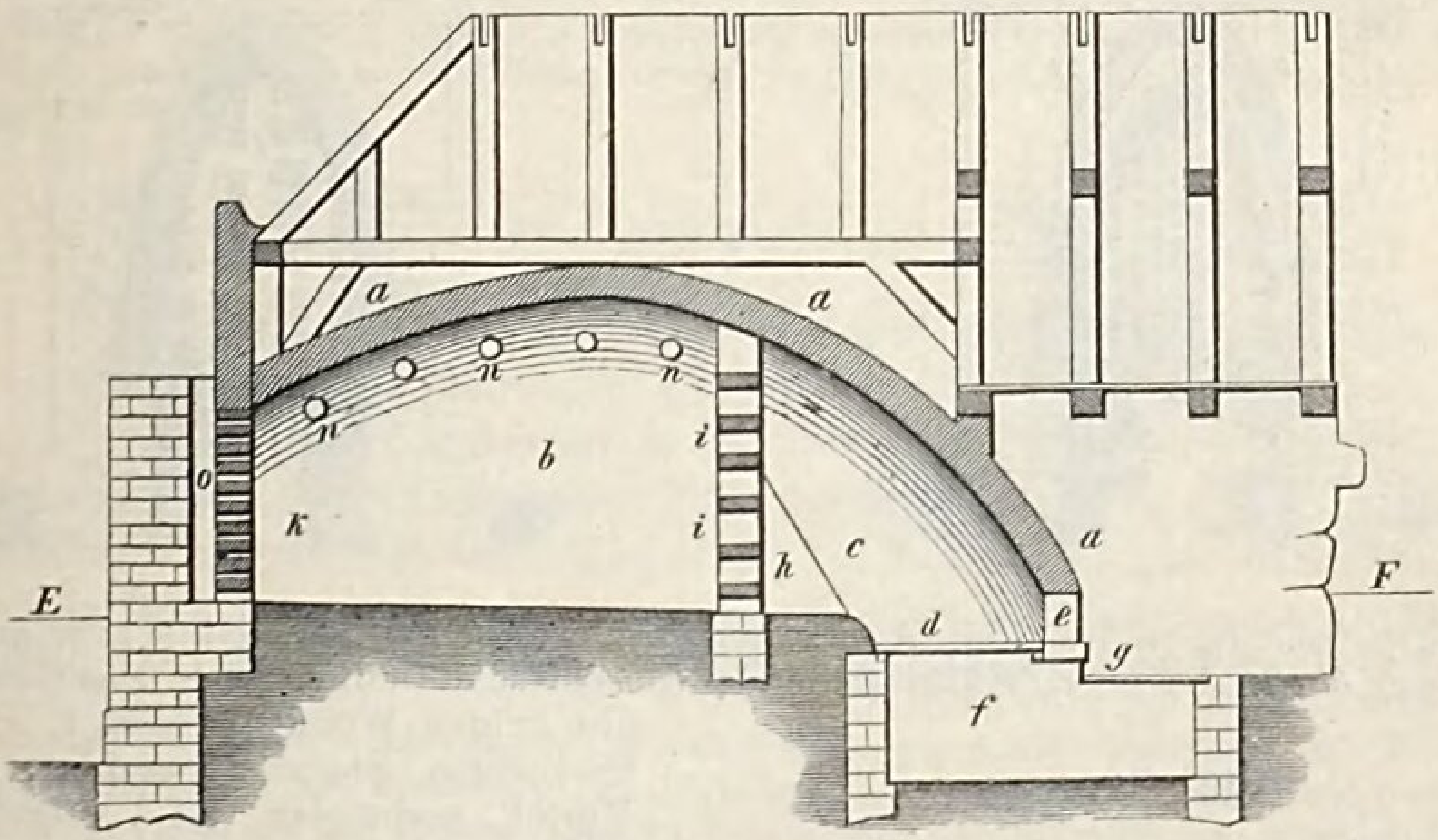
β) Das weisse oder gefärbte unglasirte Steinzeug oder Wedgwood besteht in der Masse aus plastischem, weniger feuerbeständigem Thone, Kaolin, Feuerstein und Cornish stone, letzterer bis zur Hälfte des Ganzen, ist weit leichtflüssiger als Porzellan und erfordert daher einen geringeren Hitzegrad zum Brennen. Das farbige Steinzeug ist grösstentheils von derselben Grundmasse als das weisse feine Steinzeug, wird aber entweder in der ganzen Masse, oder nur oberflächlich durch eine Belegung mit einer Schicht von sogenannten Angussfarben gefärbt. Man wendet das Angiessen besonders bei den blauen und grünen Massen an, deren Preise bedeutend gesteigert werden würden, wenn man die ganze Masse färben wollte. Sehr häufig bringt man Verzierungen durch aufgelegte Reliefs von anders gefärbter Thonmasse an. Die gefärbten

Wedgwoodwaaren sind unter dem Namen Aegyptian, Bamboo, Basaltgut, Biscuitgut, Jaspisgut u. s. w. bekannt.

Gemeines Steinzeug. γ) Das gemeine Steinzeug gehört ebenfalls noch zu den Thongeschirren mit verglaster Masse, deren halbgeflossener Zustand jedoch nicht durch einen Flusszusatz hervorgebracht, sondern nur durch eine stärkere Einwirkung des Feuers auf die nicht vollständig feuerbeständige Thonmasse bewirkt wird. Die Zusammensetzung der Masse ist weit einfacher als bei dem feinen Steinzeug und Porzellan und besteht hauptsächlich aus plastischem Thone, zum Theil mit einem Gemengtheile, der sich im Feuer wenig oder nicht zusammenzieht und die Schwindung des Thones vermindert, z. B. feinem Sand oder gemahlenen Scherben von gebranntem Steinzeug. Geschirre aus Steinzeug vertragen plötzlichen Temperaturwechsel sehr schlecht und eignen sich deshalb nicht als Kochgeschirre, dagegen sind sie vortrefflich, wenn es sich um besondere Reinhaltung und eine gewisse chemische Beständigkeit der Masse oder um eine beträchtliche Stärke handelt. Daher ihre Anwendung zu Mineralwasserkrügen, Säureflaschen, Gefässen zu chemischem und pharmaceutischem Gebrauche, Milchnäpfen, Wassereimern, Gefässen zum Einmachen der Früchte in Essig und Salz, zum Aufbewahren von Schmalz u. s. w. Die Farbe des gemeinen Steinzeuges ist meistens grau [1]).

Steinzeugöfen. Brennöfen. Bekanntlich werden die Oefen, deren man sich zum Brennen der Thonwaaren bedient, eingetheilt in stehende und liegende. Erstere benutzt man zum Brennen des Porzellans (vgl. S. 459), des feinen Steinzeuges und der Fayence. Für gemeines Steinzeug und für gewöhnliche Töpferwaare verwendet man liegende Brennöfen. Das gemeine Steinzeug wird unmittelbar der Einwirkung des Feuers ausgesetzt. Die Oefen sind in der Regel roh ausgeführt. Fig. 215 zeigt den Durchschnitt eines solchen Ofens nach der Linie *A B* in Fig. 216, Fig. 217 ist ein Durchschnitt nach der Linie *C D* und zwar von der Seite *B* gesehen, so dass man im Hintergrunde des Gewölbes die gitterförmige Hinterwand erblickt. Fig. 218 ist ein Durchschnitt ebenfalls nach der Linie *C D*, dagegen von der Seite *A* betrachtet. Fig. 216 ist ein Grundriss nach der Linie *E F* in Fig. 215. Das aus Thon gearbeitete Ofengewölbe *a* umschliesst die Geschirrkammer *b*, die Feuerkammer *c*, den Rost *d* mit Heizloch *e* und Aschenfall *f*; eine

Fig. 215.



Oeffnung *g* dient zum Eintreten der Luft, eine durch den Ofen gehende gitterförmige Mauer *i* (der Ständer), soll die Flamme gleichmässig vertheilen, ehe sie aus der Feuerkammer in die Geschirrkammer tritt. Durch die durchbrochene Rückwand *k* des Ofens zieht die Flamme in den Schornstein *o*. Es wird mit Stein- oder Braunkohlen gefeuert.

Eine andere Form des Ofens, wie sie zum Brennen der Mineralwasserkrüge üblich ist, zeigt der Durchschnitt (Fig. 219). Der Ofen wird an einen sanft aufsteigenden Hügel gebaut. Am

1) Wirthschaftlich überaus wichtige Artikel aus gemeinem Steinzeug sind die sogenannten Coblenzer Geschirre (aus Höhr, Grenzhausen, Baumbach im Krugbäckerland bei Vallendar). Man unterscheidet „Krugbäcker", welche nur Krüge oder Mineralwasserflaschen liefern von den „Kannebäckern", welche sich mit der Fabrikation von Bierseideln, Literkrügen und Haushaltungsgegenständen befassen.

tiefsten Punkte befinden sich drei aus Backsteinen aufgeführte und überwölbte Feuerungen *A*, hinter welchen das zu brennende Geschirr übereinander aufgesetzt wird. In der Mitte des Brennraumes befindet sich eine gemauerte und durchbrochene Scheidewand *C* (das Fenster), welche die

Fig. 216.

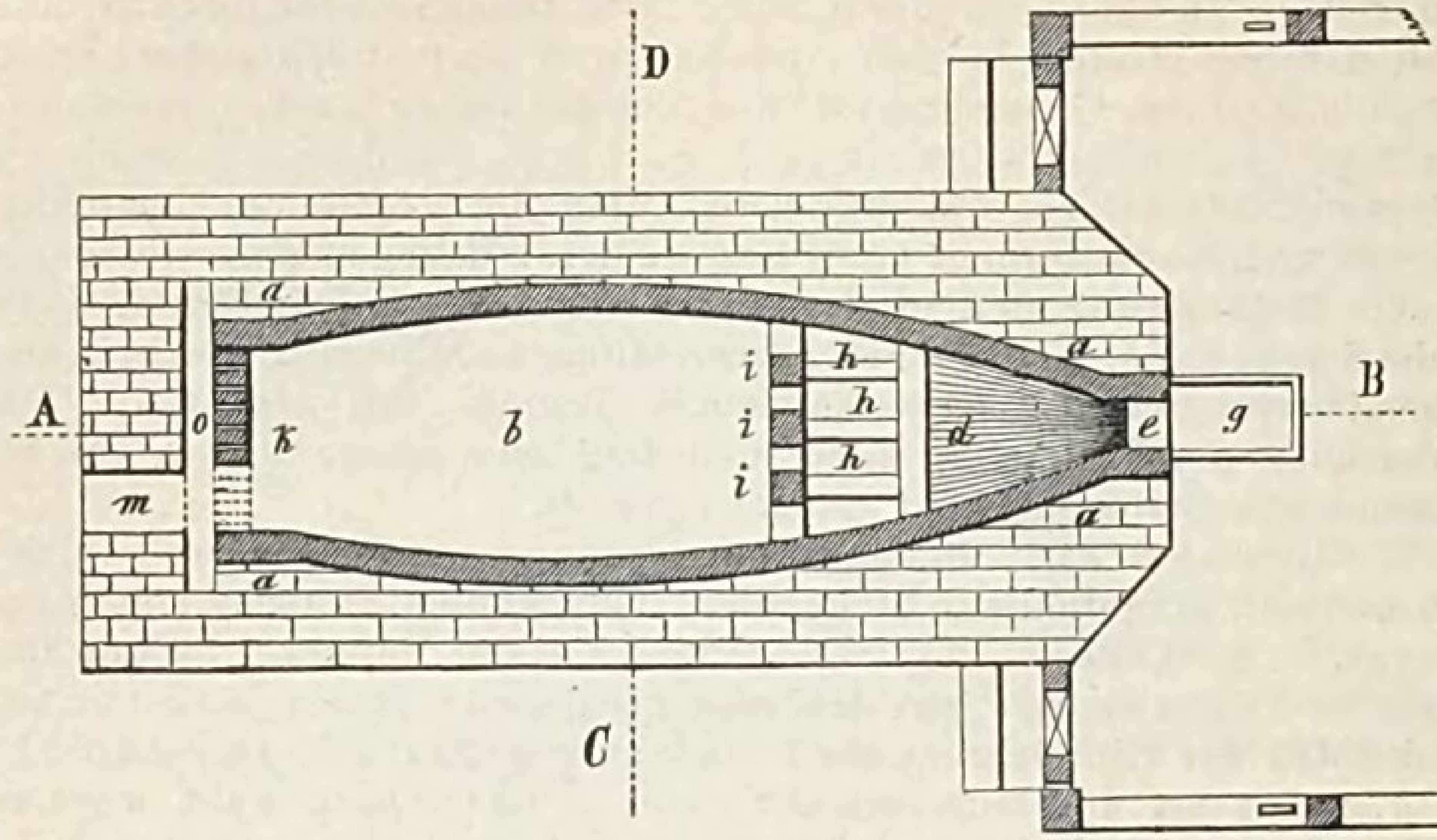


Fig. 217.

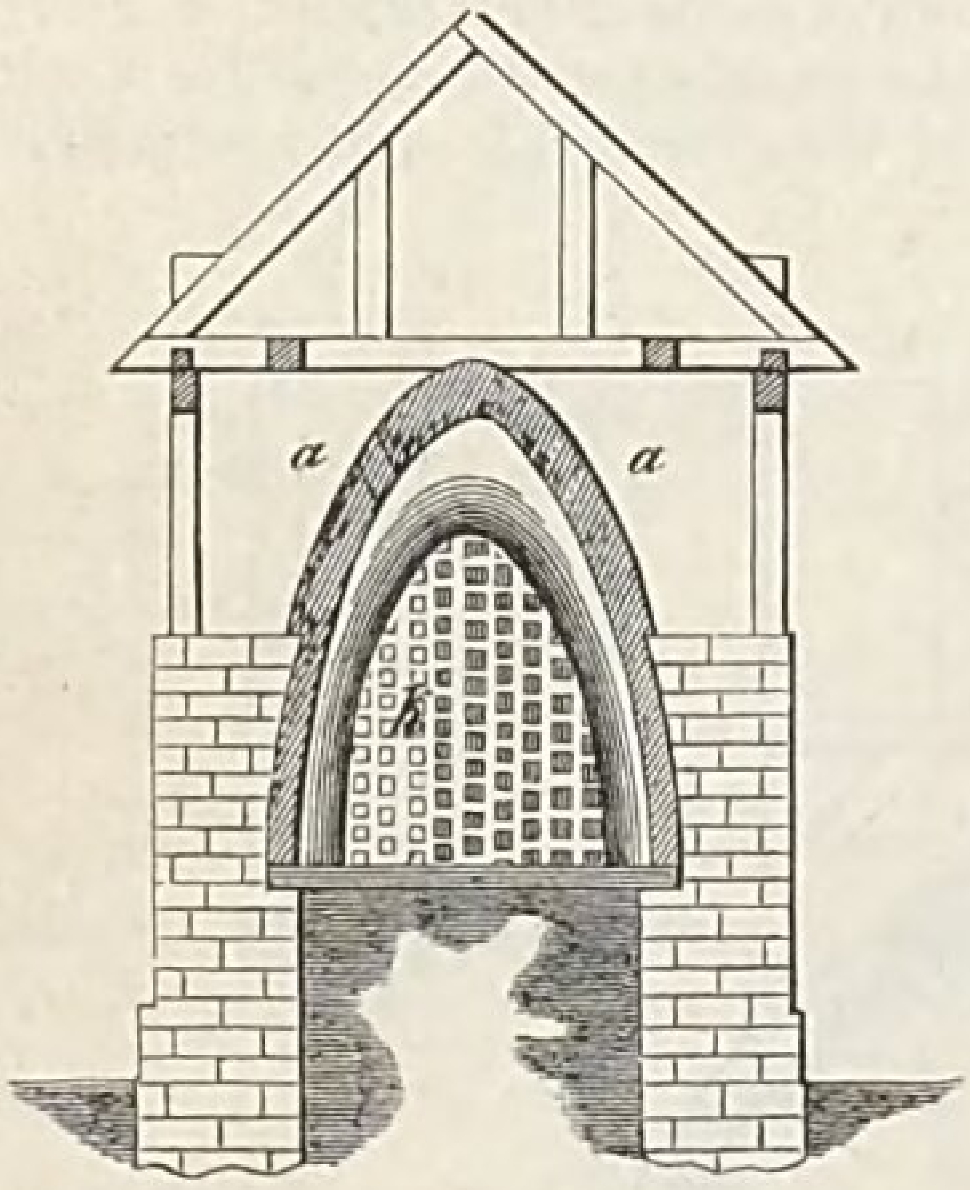
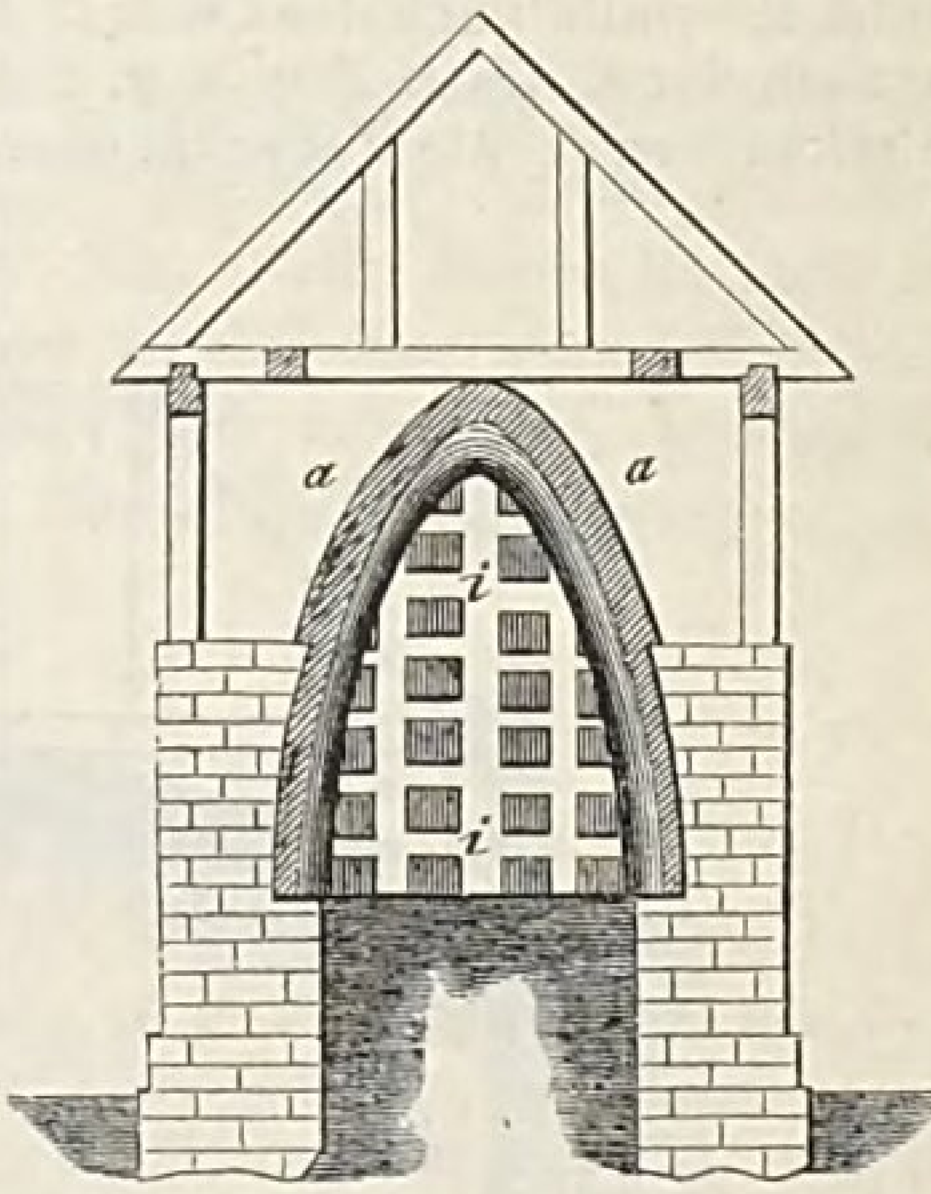
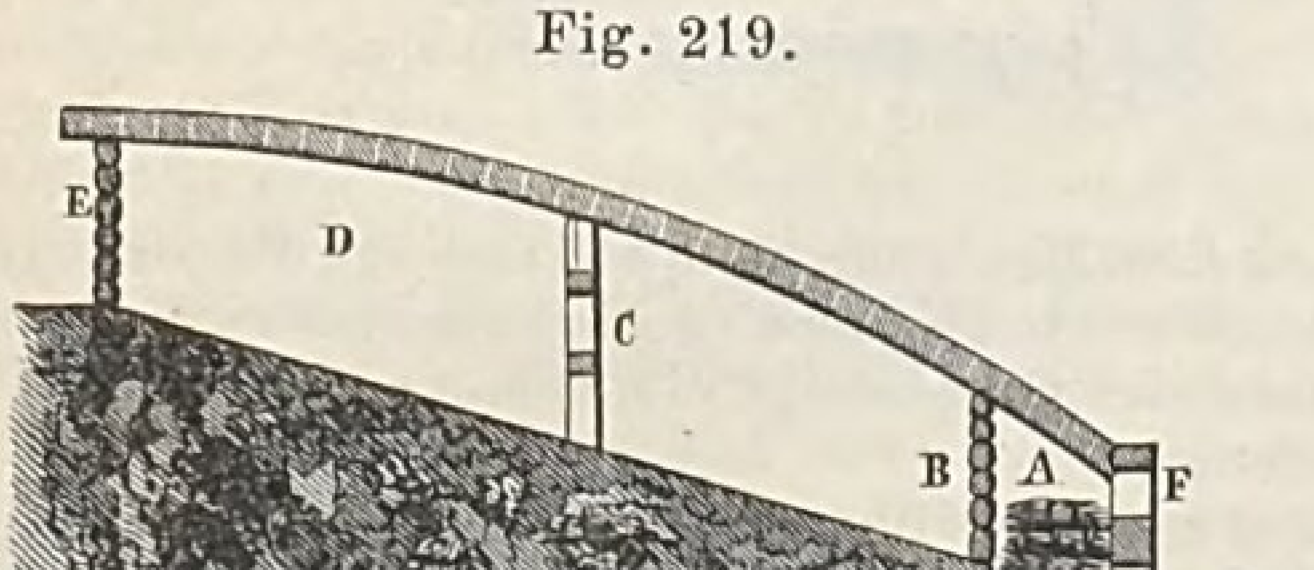


Fig. 218.



Feuergase gleichmässig in die zweite Abtheilung des Brennraumes vertheilen, aber auch den allzu grossen Druck der in der obern Hälfte stehenden Geschirre aufhalten soll. Das Gewölbe, sowie die beiden Wände *B* und *E* sind aus zerbrochenem Steinzeuggeschirr, das durch Mörtel verbunden ist, aufgeführt. Ein Schornstein ist nicht vorhanden; die Verbrennungsgase gehen direkt durch die durchbrochene Mauer *E* in die Atmosphäre. Der Brand dauert in der Regel 8 Tage.

Fig. 219.



Die hohe Temperatur, bei welcher das gemeine Steinzeug gebrannt wird, und die Art der Zusammensetzung der Masse bewirkt schon an und für sich eine Verglasung, weshalb eine Glasur gerade nicht nothwendig ist. Dort, wo sie angebracht wird, dient sie mehr zur Hebung des Ansehens als der Brauchbarkeit. Am häufigsten ist die Glasur ein blosser Anflug oder Lüster mit Hülfe von Kochsalz erzeugt. Man führt das Glasiren dadurch aus, dass man während des Brennens Kochsalz in den Brennofen wirft. Das Glasiren wird erst gegen das Ende des Brandes vorgenommen, nachdem die Temperatur im Ofen ihr Maximum

erreicht hat, das zur Verflüchtigung des Kochsalzes nothwendig ist. In dem liegenden Ofen ist eine Anzahl von Oeffnungen in dem Gewölbe angebracht, durch welche die Arbeiter das Kochsalz einwerfen. Nach dem Einbringen des Kochsalzes verschliesst man die Oeffnungen einige Zeit lang, worauf die zweite Hälfte Kochsalz eingebracht wird. Die Kieselerde zersetzt das Kochsalz bei Gegenwart von Wasserdämpfen in Salzsäure und Natron, mit welch' letzterem sie zu Natrium-silicat zusammentritt. Die auf der Oberfläche der Steinzeuggeschirre entstehende Glasur besteht demnach aus Natrium-Aluminium-Silicat. Nach Th. Leykauf's Beobachtungen zersetzten Thone von mehr als 50 Proc. Kieselerde das Kochsalz um so besser, je mehr Kieselerde sie enthalten.

Ein Ofen von mittlerer Grösse verlangt etwa 40 bis 50 Kilogrm. Kochsalz; die Töpfer ziehen die unreinen Sorten desselben dem reinen Salze vor. Die so erhaltene Glasur ist fast farblos und die Geschirre zeigen dann die Farbe ihrer Masse. Die auf gewissen Steinzeugsorten wahrnehmbare ungleiche Farbe, die auf der einen Seite dunkel und fast kastanienbraun ist, während sie auf der entgegengesetzten in ein blasses Graubraun übergeht, wird dadurch hervorgebracht, dass man sofort nach dem Eintragen des Kochsalzes Birkenrinde in das Feuer wirft, welche russige Verbrennungsgase entwickelt.

Lackirte Thonwaaren. Unter den gleichbedeutenden Namen Terralith und Siderolith werden im nördlichen Böhmen[1]) und von der berühmten Firma Villeroy und Boch in Mettlach Thonwaaren verfertigt, welche zwischen Steinzeug, Steingut und gewöhnlicher Töpferwaare in der Mitte stehen, aber mit keiner Glasur, sondern mit einem starken, einfach gefärbten oder bronzirten Firnissüberzug versehen sind. Solche Geschirre können, da die Farbe der Masse durch die Lackirung versteckt wird, aus gefärbten Thonen hergestellt werden, welche man genau so wie die Masse in den Steingutfabriken behandelt. — Vorzugsweise werden Leuchter, Becher, Krüge, Blumenvasen, Blumenampeln, Körbe, Spucknäpfe, Schreibzeuge, Butterdosen, Fruchtkörbe, Basreliefbilder und verschiedene Nippsachen aus dieser Thonmasse geformt, getrocknet und in Kapseln in gewöhnlichen Brennöfen scharf gebrannt. Von der Verfertigung der Masse an bis zum Trocknen des Geschirres wendet man grosse Sorgfalt an, um an der Waare, auf welche viel Arbeit und Kunst verwendet wurde, möglichst wenig zu verlieren. Farben und Bronzen werden mit Bernsteinfirniss angerührt und mit Terpentin- oder Leinöl verdünnt und mit Pinseln auf die Waare aufgetragen und letztere nun in Muffeln einem schwachen Feuer ausgesetzt, welches eben nur die Verdunstung der den Farben und dem Lack zugesetzten ätherischen Oele bezweckt, daher die Terralithwaaren mit getrocknetem Firnissüberzuge aus dem Ofen kommen.

IV. *Die Fayence.*

Fayence. Die Fayence (englisches Steingut) hat ihren Namen von der Stadt Faënza in Mittelitalien, wo derartige Gefässe vorzugsweise gefertigt wurden. Im 9. Jahrhundert verfertigten die Araber in Spanien schon Fayence (in den Sammlungen unter dem Namen der hispanomaurischen Poterien bekannt), von dort kam sie nach der Insel Majorka, woher auch der Name Majolika für Fayence stammt[2]) und im 13. Jahrhundert nach Italien, wo die Majolikaindustrie vom 15. Jahrhundert ab zu hoher Blüte sich entwickelte, mit dem 17. Jahrhundert aber abzunehmen begann.

Die hauptsächlichsten Erzeugnisse dieser Zeit sind die Sculpturen des Luca della Robbia (gestorben 1481 zu Florenz). In Frankreich lässt sich die Fabrikation emaillirter Fayencen vorzugsweise auf die Erzeugnisse zurückführen, welche unter dem Namen der Palissy-Fayencen (nach B. Palissy) auf uns gekommen und deren erstes Entstehen in die Mitte des 16. Jahrhunderts fällt. Das Eigenthümliche der Palissy-Fayencen, was dieselben zu den gesuchtesten Artikeln der keramischen Kunst macht, besteht darin, dass die Figuren und Ornamente stets *en relief* ausgeführt sind und colorirt erscheinen. Den grössten Anspruch auf Originalität haben Palissy's sogenannte *Pièces rustiques*, grosse Flachgefässe, auf welchen nach der Natur modellirte und in ihren natürlichen Farben staffirte Fische, Schlangen, Frösche, Krebse, Eidechsen, Muscheln und Vegetabilien gruppirt sind. Im 16. Jahrhundert wurden auch in Deutschland, namentlich in Nürnberg, Gefässe aus Fayence hergestellt, die farbig und mit Reliefs verziert,

1) Die Siderolithfabriken beschäftigen in Böhmen mehrere Tausend Arbeiter (in einer Fabrik allein 200 Mann zur Anfertigung von Spucknäpfen, welche nach Amerika gehen).

2) Der Wechsel der Buchstaben beruht darin, dass die älteren toskanischen Schriftsteller jene Insel „Majolika" statt Majorka schrieben; so Dante: „*Tra isola di Carpi e Majolica*".

zwischen den Palissyarbeiten und den italienischen Majoliken in der Mitte stehen. Sie sind am meisten unter dem Namen des nürnberger Künstlers Hirschvogel bekannt. Dieselbe Art ist häufig zu Kachelöfen angewendet worden, die man in Franken, Schwaben, Oberösterreich und der Schweiz heute noch häufig trifft. In England, in Holland, und in einem grossen Theile von Norddeutschland besteht das Haushaltungsgeschirr aus einem keramischen Produkte, welches aus der alten Fayence hervorgegangen ist.

Die Masse der zu der Fayence zu rechnenden porösen Thonwaaren ist erdig, an der Zunge hängend, undurchsichtig, von mehr oder weniger lockerem Gefüge und wenig oder nicht klingend. Sie besteht wesentlich aus plastischem Thone oder einem Gemenge von diesem mit gemeinem Töpferthone. Sie unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Töpfergeschirr ausser durch die Anwendung feinerer Materialien auch durch weit sorgfältigere mechanische Bearbeitung. Man unterscheidet feine weisse und ordinäre emaillirte Fayence. Die feine Fayence (Halbporzellan) besteht in der Masse wesentlich aus plastischem Thone, versetzt mit gemahlenem Quarz oder Feuerstein, mit Kaolin oder Pegmatit, also feldspathigen Gemengtheilen. Die Gemengtheile der feinen Fayence sind so beschaffen, dass sich die Masse vollkommen oder fast weiss brennt; sie erhalten stets eine durchsichtige, farblose Glasur, so dass die Farbe der Geschirre die durch die Glasur hindurchgehende Farbe der Masse ist. Die Massen der in den verschiedenen Ländern mit dem Namen Fayence bezeichneten Geschirre verhalten sich im Feuer sehr verschieden; einige sind strengflüssig und gar nicht schmelzbar und vertragen einen hohen Hitzegrad beim Brennen, andere sind dagegen schmelzbar und können nur bei verhältnissmässig niederer Temperatur gebrannt werden. Die Zusammensetzung der Glasur ist daher je nach der Natur der Masse und der Bestimmung des Geschirres eine sehr verschiedene.

Die ordinäre emaillirte Fayence besteht der Masse nach aus einem Gemenge von Töpferthon oder plastischem Thon, Mergel (Thon mit Calciumcarbonat) oder Quarz und Quarzsand. Charakteristisch für ihre Masse ist ein Gehalt von 15 bis 25 Proc. Kalk, die bei der niederen Temperatur, bei welcher die gemeine Fayence gebrannt wird, seine Kohlensäure nur zum Theil verliert. Die ordinäre Fayence lässt sich daher leicht von anderen Thonarten dadurch unterscheiden, dass sie im gargebrannten Zustande, mit Säuren übergossen, aufbraust. Ihr Gefüge ist locker und erdig, ihre Farbe in Folge eines Eisenoxydgehaltes von 2 bis 4 Proc. stark gelb, so dass die gemeine Fayence mit einer undurchsichtigen Glasur (einem Email), aus Zinnoxyd, Bleioxyd, Alkalien und Quarz bestehend, überzogen werden muss. Die Glasurmasse wird meist aus einer Mischung von Sand, Aescher (Gemenge von Blei- und Zinnoxyd) und Kochsalz hergestellt. In dem hohen Eisenoxyd- und Kalkgehalt der Masse liegt der Grund, warum dieselbe bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur gebrannt werden muss, da sie bei hohen Hitzegraden zu einer Schlacke zusammenschmelzen würde. Die Fayence wird ebenso wie das Porzellan zweimal gebrannt und zwar das erste Mal ohne, das zweite Mal mit Glasur. Bei der Fayence ist aber der erste Brand der stärkste, beim Porzellan dagegen der zweite. Das Brennen der Fayence erfolgt in Kapseln oder Casetten, welche man mit lufttrockner Waare füllt und dann säulenartig übereinander stellt, so dass der Boden der nächstfolgenden Kapsel der vorhergehenden als Deckel dient. Die Verbindungsstelle von je zwei Kapseln wird mit fettem Thon verstrichen. Beim Hartbrennen kann man, weil die Fayence beim Brennen nicht erweicht und verschmelzen kann, mehrere Stücke unmittelbar auf einander in eine einzige Kapsel stellen. Die einzelnen Stücke bedürfen nur einer Unterstützung an wenigen Punkten, wozu die sogenannten Pinnen (kleine dreiseitige Prismen aus unglasirtem Thone) benutzt werden, auf denen die in die Kapseln eingesetzten Stücke mit der Unterseite ruhen. Da die Pinnen die Glasur nur an wenigen Punkten berühren, so machen diese an derselben eine kaum bemerkbare trockne Stelle. Anstatt der Kapseln wendet man auch häufig oben und unten offene Cylinder (Koken) an, in welchen man die zu brennenden Geschirre mit Hülfe von Pinnen befestigt. Das hartgebrannte Fayencegeschirre wird sofort glasirt. Die mit Wasser zu einer dünnen Schlempe angerührte Glasur befindet sich in einem Kasten, in welchen die mit Glasur zu überziehenden Gegenstände einige Augenblicke getaucht werden. Die Materialien zur Glasur werden vorher zu einem Glase geschmolzen und dieses dann zu einem zarten Pulver gemahlen, wie erwähnt, in Gestalt von Schlempe aufgetragen. Das Material für die Fayenceglasur ist Feldspath und in England Cornish stone, ferner Feuerstein, Schwerspath, Sand, Borax und Borsäure, Krystallglas, Soda und Natriumsalpeter, Bleiglätte, Bleiweiss, Mennige und Smalte. Die Zusammensetzung dieser Glasuren ist daher gewöhnlich eine sehr complicirte, aber als wesentlichen Bestandtheilen stets aus Kieselsäure, Borsäure, Thonerde, Bleioxyd und Alkali zusammengesetzt. Seit einer Reihe von Jahren wendet man in England mit vielem Vortheil bei der Bereitung der Glasur die aus Peru eingeführte Tiza (Natrium-Calcium-Borat) an. Im Allgemeinen dient der Bleizusatz, die erforderliche Leichtflüssigkeit der Glasur hervorzubringen, während man zugleich durch den Feldspath (theils durch dessen Kieselerde, indem sich kieselsaurer Kalk bildet, theils

durch dessen Thonerde) der Weichheit und Leichtritzbarkeit abzuhelfen sucht, welche sonst die Blei-Alkaligläser charakterisirt.

Decoration der Fayence. Zur Decoration der Fayence wendet man an 1) das Bemalen, 2) das Angiessen, 3) das Bedrucken, 4) das Lüstriren. Das Bemalen geschieht gewöhnlich mit dem Pinsel und zwar theils unter, theils auf der Glasur; da bei dem Aufbrennen der Glasur die Temperatur bei weitem nicht die des Porzellanbrennofens erreicht, so können die meisten Fayencefarben unter der Glasur aufgetragen werden. Kunstgerechte Malerei mit dem Pinsel ist jedoch bei der Fayence nicht am Platze. Ebenso wie beim Glase bilden Chromoxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxyd, Antimonoxyd u. s. w. die Hauptfarbstoffe. Die rosen- und purpurrothen Färbungen, die man bei dem Porzellan mit Goldpräparaten erzielt, waren lange Zeit von der Fayencemalerei ausgeschlossen, bis man in England die Pink-colour (Nelkenfarbe) entdeckte, in welcher das Färbende Chromoxydul, dem auch die Pyropen ihre Färbung verdanken, zu sein scheint. Man bereitet diese Farbe indem man

Zinnsäure	100
Kreide	34
Kaliumchromat	3—4
Kieselerde	5
Thonerde	1

mit einander mischt und das Gemenge mehrere Stunden heftig glüht; die Masse erscheint schmutzig rosenroth; sie nimmt eine angenehmere Färbung an, wenn man sie nach dem Schlämmen mit Wasser wäscht, das mit etwas Salzsäure angesäuert worden ist. Das Angiessen besteht darin, den Fayencegefässen innerlich oder äusserlich einen Ueberzug von verschieden gefärbter Masse zu geben, daher denn das Stück inwendig weiss, auswendig blau, roth und grün sein kein, während die Masse des Gefässes selbst keine von diesen Farben zu haben braucht. Die Massen, womit man angiesst, bestehen gewöhnlich aus fettem, mit Wasser zu einer Schlempe angerührtem Thon und färbenden Metalloxyden. Das Bedrucken der Fayence geschieht vor dem Auftragen der Glasur und zwar meist in Schwarz, Blau oder Pink-colour. Für Schwarz wendet man ein Gemenge von Hammerschlag, Braunstein und Kobaltoxyd oder Chromschwarz an, für Blau Kobaltoxyd, welches man, je nach der helleren oder dunkleren Farbe, die man erzielen will, mit Feuerstein und Schwerspathpulver versetzt; das Gemenge wird gefrittet, die Fritte dann gemahlen und mit einem Fluss, aus gleichen Theilen Flintglas und Feuerstein bestehend, versetzt. Die auf eine Kupfer- oder Stahlplatte geätzte oder gravirte Zeichnung wird mit der mit abgekochtem Leinöl abgeriebenen Farbe auf feines und weiches Papier abgedruckt, welches, um das Eindringen des Leinöls zu verhüten, vorher mit Leinsamenschleim getränkt wird. Die abgedruckte Zeichnung wird auf die verglühte Waare gebracht und vorsichtig mit einem Stück Filz oder Schwamm angedrückt. Die Geschirre werden einige Zeit lang in Wasser gestellt und dann das erweichte Papier abgezogen, wobei die farbige Zeichnung auf dem Thone sitzen bleibt. Da bei dem darauf folgenden Glasiren diejenigen Stellen, wo die ölige Zeichnung sich befindet, keine Glasur annehmen würden, so glüht man die mit Zeichnungen versehenen Geschirre; dadurch wird einerseits das Oel der Druckfarbe zerstört, andererseits die Farbe durch Fritten so weit befestigt, dass sie während des Glasirens auf nassem Wege nicht mehr beschädigt werden kann. Da die zum Druck benutzten Kupfer- oder Stahlplatten sich durch die scharfen Theilchen der Glasflüsse äusserst schnell abnutzen, so ist man auf eine andere Methode des Abdruckens geführt worden, bei welcher dieser Uebelstand beseitigt ist. Man reibt nämlich die erwärmte Platte, deren Zeichnung abgedruckt werden soll, mit dick eingekochtem Leinöl und wenig Terpentinöl ohne Farbe ein und druckt dann auf ein feuchtes Blatt von Gelatine ab. Ist dies geschehen, so legt der Arbeiter die Gelatinetafel auf eine Tischplatte und rollt z. B. eine Tasse, auf welche die Zeichnung abgedruckt werden soll, langsam darüber, worauf der Firniss auf das Geschirr übergedruckt wird. Man bestäubt den Abdruck mit der fein gepulverten Farbe, lässt ihn trocknen und nimmt mit Baumwolle oder einem weichen Pinsel die lose Farbe auf, die nun da haftet, wo der Firniss aufgetragen worden ist; hierauf wird die Farbe unter der Muffel eingebrannt.

Flowing colours. Eine sehr häufig auf Fayence angewendete Decoration sind die *Flowing colours*. Das damit versehene Geschirr zeigt sehr kräftige und satt dunkelblaue Zeichnungen, welche ausgeflossen sind und sich so in den weissen Grund verlaufen, dass auch dieser einen bläulichen Schein bekommt. Die völlig undurchsichtige Waare erhält dadurch den Anschein, als ob sie durchscheinend sei und dadurch ein porzellanähnliches Aussehen. Man druckt die Kobaltoxydzeichnung auf das Geschirr wie gwöhnlich auf und glasirt dann. Das Glattbrennen geschieht in Kapseln, deren innere Seite mit einem Gemenge von Chlorcalcium, Chlorblei und Thon bestrichen ist, oder man stellt das Gemenge neben das Geschirr in den Kapseln in kleine Tiegel. Das Kobaltoxydul wird durch die sich verflüchtigenden Chloride (Chlorcalcium, Chlor-

blei) in Chlormetall verwandelt und zum Theil verflüchtigt und setzt sich gleich einem Nebel auf dem Geschirre ab.

Lüster. Eine sehr beliebte Decoration der Fayence wird dadurch hervorgebracht, dass man derselben einen höchst zarten metallischen Anflug, Lüster, gibt, welcher seinen Glanz allein durch das Brennen erhält, während dickere Metallschichten den Glanz erst nach dem Brennen durch das Porzellan erhalten. Man kennt folgende Arten von Lüster: Goldlüster. Je nach dem Glanze und der Dicke der Vergoldung unterscheidet man 1) Glanzvergoldung, 2) Goldlüster und 3) Burgoslüster. Der Goldlüster wird häufig zum Verzieren der Fayence, hauptsächlich zum Ueberziehen ganzer Flächen gebraucht; er hat ein minder glänzendes Aussehen als die Glanzvergoldung, ein besseres und glänzenderes jedoch als der Burgoslüster. Alle Vorschriften zur Darstellung dieses Lüsters kommen auf die Anwendung von Schwefelgold oder Knallgold und Schwefelbalsam hinaus. Der Burgoslüster ist nichts Anderes als Goldlüster, aber in sehr zarter Lage aufgetragen. Man benutzt ihn hauptsächlich zum Fondiren von Flächen, indem man zuerst Druck oder Malerei auf denselben anbringt, welche durch den Lüster ersichtlich bleiben. Dieser Lüster bedingt zugleich eine rosenrothe Färbung der Glasur und gewährt demnach die doppelte Wirkung von Farbe und Goldglanz. Der Platinlüster wird durch Mischen von wasserfreiem Platinchlorid mit Lavendelöl oder einem andern ätherischen Oele, oder mit Schwefelbalsam erhalten. Man wird auch dazu den Platinsalmiak und die sogenannten Platinbasen anwenden können. Der Silberlüster ist entweder gelber Lüster oder Cantharidenlüster, letzterer vom Ansehen der Flügeldecken der spanischen Fliegen oder Canthariden. Salvétat glaubt, dass Chlorsilber, ähnlich wie das Goldpräparat, obigen Flüssigkeiten einverleibt, angewendet werden könne, um einen metallisch glänzenden gelben Lüster zu erzeugen. Es ist unerlässlich, den Gegenstand nach dem Auftragen des Lüsters in einer reducirenden Atmosphäre zu brennen. Der Cantharidenlüster ist dem gelben Lüster gleich zusammengesetzt, der einzige Unterschied besteht darin, dass letzterer auf weisses, ersterer auf blaugefärbtes Geschirr aufgetragen wird. Die Ueberlagerung des blauen Grundes mit dem gelben Lüster gibt eine beliebte grünliche Färbung. Bringt man den gelben Lüster auf verschieden gefärbten Grund, so lassen sich mannigfache und reiche farbige Lüster herstellen. Der Kupferlüster zeigt dasselbe Ansehen und das nämliche röthliche und gelbliche Farbenspiel wie der Burgoslüster. Man findet ihn häufig auf gewöhnlicher spanischer Fayence und auf gewisser Majolika aus dem Zeitalter des Georgio. Die äusserst dünne farbige Schicht ist vielleicht durch Cuprosilicat gebildet. Mit dem Namen Bleioxyd- oder Bleilüster bezeichnet man jene in Regenbogenfarben spielende, glänzende Färbung, welche gewisse mit Bleiglasur überzogene Thongeschirre zeigen. Diese Geschirre wurden während des Brennens der Einwirkung von reducirenden Dämpfen ausgesetzt, welche wahrscheinlich zu gleicher Zeit auch auf das in der Masse enthaltene Eisenoxyd wirken. Setzt man zu der Bleiglasur Chlorsilber, so wird auch dieses reducirt und es entstehen prächtige Lüster von Goldgelb bis Silberweiss je nach der Menge des Silbers. Zur Erzeugung der Lüsterfarben wendet man die Metallresinate an, die man in Lavendel- oder Baldrianöl gelöst aufträgt und einbrennt.

Etruskische Vasen. Die etruskischen Vasen der alten Römer schliessen sich der Fayence an, sie sind aus eisenhaltigem, mit Quarz versetztem Thon geformt, nur leicht gebrannt, bald unglasirt, bald mit einer leichtflüssigen Glasur bedeckt. Sie zeichnen sich durch die Schönheit ihrer Formen aus und scheinen mehr zur Zierde und zur Aufbewahrung trockener Gegenstände (Graburnen, Thränenkrüge, Opferschalen, Lampen, Götterbilder) als von Flüssigkeiten gedient zu haben. Hierher gehört auch die Delftwaare, welche im 17. Jahrhundert von den Holländern geliefert wurde. Sie besteht wesentlich aus Tafelservice, deren Hauptstücke Thiere und Pflanzen darstellen, wie sie als Gericht auf die Tafel kommen.

Thönerne Pfeifen. An die Fayencefabrikate schliessen sich die Thonpfeifen (kölnische Pfeifen)[1] an, deren Fabrikation manches Eigenthümliche darbietet. Man verwendet zu ihrer Fabrikation Pfeifenthon, der eine schöne weisse Farbe haben, keine Eisentheile, keinen Sand und kein Calciumcarbonat enthalten und sich weiss brennen soll. Ist man genöthigt, einen sich etwas gelblich brennenden Thon zu verwenden, so erzeugt man im Ofen zu einem gewissen Zeitpunkt einen dicken Rauch, dessen Kohlenstoff das Eisenoxyd des Thones, von welchem die gelbe Farbe herrührt, zum Theil reducirt, wodurch die gelbliche Farbe zerstört wird. Um die Pfeifen zu formen, wird ein Stück Thon mit einem Brett (dem Roller) auf einem glatten Brette gerollt und dadurch in dünne Walzen (Weller oder Welger), verwandelt, welche an dem einen Ende weit dicker als an dem andern sind oder einen Klumpen haben, aus welchem

1) Die Fabrikation der kölnischen Pfeifen hat sich in der Umgegend von Coblenz concentrirt. Im Jahre 1879 betrug die Produktion daselbst 22 Millionen Stück und beschäftigte gegen 300 Arbeiter. Zu 6 Mark pro Mille werden sie in ganz Europa, mehr noch in Amerika abgesetzt.

der Kopf der Pfeife gebildet werden soll. Die Walzen werden hierauf getrocknet, bis sie hinlänglich geschmeidig sind, und sodann mit einem starken Draht aus Messing (Weiserdraht) bis an den Kopf durchbohrt. Nachdem dies geschehen, legt ein Arbeiter (der Former oder Kastner) die Walze in eine mit Leinöl bestrichene messingene Form, welche einem Pfeifenfutterale gleicht und aus zwei Hälften besteht. Der dicke Theil der Walze kommt in den ausgehöhlten Kopf. Die beiden Hälften der Form werden fest zusammengeschraubt, wodurch der überflüssige Thon aus der Form herausgepresst und der Stiel der Pfeife rund und gleichförmig wird; darauf zieht man den Weiserdraht etwas zurück und bohrt mit Hülfe eines mit Leinöl bestrichenen Kegels, welcher genau die Grösse der Aushöhlung hat, den Kopf aus, hebt die Pfeife mittels des Weiserdrahtes aus der Form, befreit sie mit Messern oder Haken von allen Anhängseln und beschneidet sie an der Mündung des Rohres. Alsdann glättet ein zweiter Arbeiter mittels einer Glasröhre oder eines Stückes Achat oder Feuerstein. So weit fertig gebildet, werden die Pfeifen zuerst auf Trockenbrettern getrocknet und dann gebrannt. Die Kapseln, in denen die Pfeifen gebrannt werden, haben gewöhnlich die Gestalt hohler Walzen und sind in der Mitte mit einer Lehre versehen, an welcher die Pfeifen (gewöhnlich 12 Dutzend) mit ihren aufgerichteten Stielen pyramidenförmig zusammenstossen, und werden oben mit einem Ring geschlossen. Häufig sind auch die Kapseln längliche Thonkästen, in welche die zu brennenden Pfeifen abwechselnd mit Lagen von Pfeifenscherben gelegt werden, damit sie sich nicht werfen. Zuweilen brennt man die Pfeifen auch ohne Kapseln. Um den Pfeifen an der Spitze die Porosität zu benehmen, in deren Folge sie an den feuchten Lippen haften, reibt man sie an der Spitze mit einer Mischung von Seife, Wachs und Leimwasser ein.

Kühlkrüge. Zu den nicht glasirten thönernen Gefässen gehören die Kühlkrüge oder Alcarrazas; sie haben eine vasenähnliche Gestalt, sind 25 bis 50 Centimeter hoch und haben die Bestimmung, Flüssigkeiten, besonders Wasser, abzukühlen. Füllt man ein solches Gefäss mit Wasser, so sickert ein Theil der Flüssigkeit durch die Poren der Wände und verdunstet an der äusseren Fläche. Die zur Verdunstung nöthige Wärme wird theilweise dem Wasser in dem Gefässe entzogen, wodurch die Temperatur desselben um mehrere Grade sinkt. Nach Sallior sollen sie eine Abkühlung von 15° bewirken, in Sèvres angestellte Versuche ergaben nur eine Abkühlung von 3 bis 5°. Die Porosität dieser Gefässe wird theils durch schwaches Brennen, theils durch Beimengung von Substanzen, die beim Brennen zerstört werden, theils auch durch Zusatz von Kochsalz, welches nach dem Brennen ausgelaugt wird, hervorgebracht. In Frankreich stellt man diese Kühlkrüge unter dem Namen Hydrocérames dar. Im englischen Handel kommen Wein- und Butterkühler *(aegyptian wine and butter cooler)* vor, deren Masse aus blos verglühtem Thone, der sich sehr porös brennt, besteht. Die Gefässe werden vor dem Gebrauche $^1/_2$ Stunde lang unter Wasser gestellt, um sie völlig damit ansaugen zu lassen. Bei den Seefahrern führen sie die Namen Gargouletten (leichte Flaschen), bei den Aegyptern Kolles oder Gullies, bei den Spaniern Alcarrazas; in allen Theilen der Levante werden dieselben Baldaques und auf den französischen Colonien Canaris genannt. Die Kühler sind in China, Persien, Syrien, Kleinasien und Aegypten ebenso allgemein als bei den orientalischen Seefahrern in Gebrauch, und wahrscheinlich wurden sie durch die Araber nach Spanien verpflanzt. Die grosse Thonwaarenfabrik zu Kenneh in Oberägypten liefert Kühler aus schwach gebranntem Nilschlamm für das ganze Land.

V. *Das gemeine Töpfergeschirr.*

Gewöhnliches Töpfergeschirr. Das gemeine Töpfergeschirr hat die Bestimmung, zu Zwecken der Kochkunst und der Haushaltung, namentlich den minder wohlhabenden Klassen zu dienen; es ist daher Wohlfeilheit die hauptsächlichste Rücksicht, die bei der Herstellung dieser Art Thonwaare zu nehmen ist. Aus diesem Umstande ergibt sich, dass je nach den örtlichen Verhältnissen ganz verschiedene Thonarten und zwar besonders diejenigen angewendet werden, die leicht und in der Nähe zu haben sind, daher die vorherrschende Benutzung von Töpferthon und Thonmergel, wo man nicht über bessere Thonarten verfügen kann.

Für die sogenannte Weisstöpferei, welche die Herstellung von gemeinem Küchengeschirr zur Aufgabe hat, wendet man gewöhnlich den gemeinen Töpferthon an, für die Brauntöpferei, zu welcher das Bunzlauer und Waldenburger Geschirr gehört, benutzt man dagegen einen ziemlich feuerbeständigen Thon. Die in der Natur vorkommenden Thonarten sind in der Regel zu fett, als dass sie allein und ohne Zusatz einer anderen Substanz zur Herstellung der Töpferwaare benutzt werden könnten. Man findet zwar zuweilen deren, die sich nach dem Durchtreten und Durcharbeiten im natürlichen Zustande verarbeiten lassen; diese Thone, die im Allgemeinen

selten vorkommen, enthalten schon an und für sich Sand oder eine andere magere Substanz. Wo derartige Thone nicht vorkommen, ist man genöthigt, zu dem Thon Sand zu setzen, welcher den Zusammenhang der Thontheilchen unter einander verhindert. Ausser dem Sand wendet man hierzu an Feuerstein, Kreide, Chamotte und Steinkohlenasche. Das Töpfergeschirr wird auf der Drehscheibe geformt, der gedrehte Gegenstand wird von der Scheibe entfernt, lufttrocken gemacht und dann glasirt. Die Masse des gewöhnlichen Töpfergeschirres ist fast nie weiss oder gelblich, sondern meist braunroth, die Glasur nie ein Email, sondern stets durchsichtig und zwar theils zufällig, theils absichtlich gefärbt. Da die in Frage stehenden Thonwaaren theils in Folge der Leichtschmelzbarkeit ihrer Masse, theils auch zur Verminderung der Produktionskosten bei schwachem Feuer gebrannt werden, so muss die Glasur entsprechend leichtflüssig sein. Eine solche Substanz ist nun die Bleiglasur, ein Aluminiumbleiglas, welches in den meisten Gegenden Deutschlands aus Bleiglanz (Glasurerz, *alquifoux*) und Lehm (Thon und Sand) zusammengesetzt ist. Die Materialien werden auf einer Handmühle mit Steinen (Glasurmühle) fein gemahlen und gemengt. Während des Brennens wird der Bleiglanz geröstet, der Schwefel entweicht als Schwefligsäure, und das durch Rösten entstandene Bleioxyd tritt mit der Kieselsäure und der Thonerde des Lehmes (oder eines Gemenges von Sand und Thon) zu Aluminiumbleisilicat zusammen. Wegen des grossen Eisenoxydgehaltes des Lehmes oder Sandes ist diese Glasur stets gefärbt. Das Glasiren der lufttrockenen Waare geschieht auf dreifache Weise, entweder durch Eintauchen oder durch Begiessen oder durch Bestauben. Durch Eintauchen lassen sich ohne Gefahr für das Geschirr nur verglühte Gegenstände glasiren; stände auch diesem Verfahren die Nothwendigkeit des vorläufigen Verglühens im Wege, so ist es doch aus Rücksichten für die Arbeiter nicht zu empfehlen, weil die Hände mit der bleihaltigen Glasur in Berührung kommen. Darum wendet man häufig die Methode des Begiessens zum Glasiren der Thongeschirre an. Soll ein Geschirr durch Bestauben glasirt werden, so taucht man es zuerst in eine Schlempe aus fettem Thon und übersiebt es dann mit dem feingemahlenen Glasursatze; dieses Verfahren ist für den Glasurarbeiter von grösstem Nachtheil, weil dabei das Einathmen von Bleitheilchen nicht umgangen werden kann. Damit das Geschirr nicht an die Unterlage anschmelze, muss die Glasur am äusseren Boden der Geschirre sorgfältig entfernt werden.

Wenn das Bleioxyd im richtigen Verhältniss zur Kieselerde des Thons oder Lehms angewendet wurde, so ist das entstehende Bleiglas in den gewöhnlichen, in der Haushaltung vorkommenden organischen Säuren nicht löslich und die Bleiglasur zu empfehlen. Ist hingegen ein Theil des Bleioxydes mit der Kieselsäure nicht gehörig verbunden, so löst sich ein Theil des Bleies schon im heissen Essig. Die Benutzung von mit solcher Glasur versehenem Geschirr ist offenbar nicht unbedenklich. Neuerdings hat man nicht ohne Erfolg vielfach bleifreie Glasuren herzustellen versucht, so z. B. durch geeignete Anwendung von Wasserglas oder einem Gemisch davon mit Calciumborat (J. 1883. 615).

Brennen der Töpferwaaren. Die mit Glasur versehenen Geschirre werden nun in den Brennofen eingesetzt und gebrannt. Der Ofen ist in den meisten Gegenden ein etwa 2,5 Meter hoher, 7 bis 10 Meter langer liegender Flammenofen mit einem Tonnengewölbe. An dem einen Ende befindet sich der Feuerkasten, an dem andern der Schornstein. Die Feuerkammer ist von dem eigentlichen Ofen durch eine vielfach durchbrochene Mauer aus Ziegelsteinen getrennt. Die zu brennenden Geschirre werden ohne Kapseln der Einwirkung des Feuers ausgesetzt. Nach der Feuerung hin kommen die Geschirre auf fusshohe Unterlagen (Brennscherben), weiter nach einwärts stellt man sie auf die mit Sand bestreute Ofensohle. Zuerst macht man schwaches Feuer und verstärkt es nur allmählich. Das Vorfeuer währt 11 bis 12 Stunden, das Scharffeuer 4 bis 5 Stunden. Etwa 18 bis 24 Stunden nach beendigtem Brennen können die gebrannten Geschirre aus dem Ofen entfernt werden.

VI. *Backstein-, Ziegel- und Röhrenfabrikation.*

Steine aus Thon. Die Fabrikation der gebrannten Steine aus Thon beschäftigt sich mit der Herstellung von Backsteinen (Mauerziegel oder Barnsteine), Dachsteinen, Pflasterziegeln (Fliesen), Verblendsteinen, Gewölbsteinen, Brunnensteinen und Terracotten. Nicht zu verwechseln mit den Backsteinen sind die in mehreren Gegenden gebräuchlichen, nicht gebrannten, sondern nur an der Luft getrockneten Ziegel, welche zu Mauerwerk verwendet und Lehmpatzen (Luftsteine, ägyptische Ziegel) genannt werden.

Terracotta. Unter Terracottwaaren versteht man in der weitern Bedeutung des Wortes gebrannte, unglasirte Gegenstände von gelb- oder rothgebranntem Thone, demnach auch die Ziegel- oder Backsteine; im engern Sinne braucht man dagegen nur den Namen Terra cotta,

um zu Bildwerken und Bauornamenten (Thurmspitzen, Spitzbogenfenster, Portalverzierungen, Kreuzblumen, Rosetten u. dgl.) bestimmte gebrannte Thongegenstände zu bezeichnen. Vor dem gehauenen Stein haben sie den Vorzug der mechanischen Vervielfältigung des künstlerischen Entwurfes durch blosse Handarbeit, und da sie hohl gefertigt werden, weit grössere Leichtigkeit voraus (ausgezeichnete Terracotten liefern Villeroy und Boch in Mettlach).

Das Ziegelmaterial. Nicht jeder Thon eignet sich zur Herstellung von Ziegeln, doch können gewisse Sorten, die an sich nicht dazu taugen, durch zweckmässige Zubereitung brauchbar gemacht werden. Es lassen sich aus sehr verschieden zusammengesetzten Thonen, namentlieh was ihren Gehalt an kohlensaurem Kalk betrifft, Backsteine von der erforderlichen Beschaffenheit herstellen, vorausgesetzt, dass man beim Brennen die zweckmässigste Temperatur anwendete (vgl. S. 476). Glimmer und Feldspath, sowie Eisenoxyd wirken als Flussmittel und sind daher bis zu einem gewissen Grade eher nützlich als schädlich, weil sie das Zusammensintern der Masse beim Brennen befördern. Kieselgerölle, gröbere Stücken von kohlensaurem Calcium und Gypskrystalle sind der Anwendbarkeit eines Ziegelthones sehr hinderlich; die Gerölle zersprengen den durch das Brennen hart gewordenen Backstein, da sie ihr Volumen vergrössern, während der Thon sich zusammenzieht. Kalknieren und Gypskrystalle wirken noch nachtheiliger, da diese beim Brennen ihr Volumen verkleinern, daher später durch Anziehung von Kohlensäure und Wasser an Volumen beträchtlich zunehmen und dadurch den Mauerstein sprengen. Schwefelkies macht den Thon zur Fabrikation von Backsteinen ungeeignet, da das Eisensulfuret, welches nach dem Brennen in den Steinen enthalten ist, an der Luft in Eisenvitriol übergeht, der in kurzer Zeit auswittert und dadurch den Stein mürbe macht (S. 440).

Das Formen der Backsteine, Dachziegel u. dgl. geschieht theils durch Handarbeit, grösstentheils aber durch Maschinen.

Das Brennen der Ziegel. Das Brennen der an der Luft getrockneten Backsteine oder Ziegel geht entweder in Meilern (Feldbrennerei) oder besonders dazu construirten Oefen vor sich. Die Brennöfen sind entweder offen oder geschlossen, oder endlich Oefen mit ununterbrochenem Brande (sog. continuirliche Oefen). Sie sind theils auf Holz-, theils auf Torf-, Braunkohlen- und Steinkohlenheizung, theils endlich auf Gasfeuerung eingerichtet.

Continuirliche Brennöfen. Immer mehr und mehr Verbreitung finden die Ziegelöfen mit ununterbrochenem Brande (continuirliche Brennöfen). Von den in Vorschlag gebrachten Constructionen derartiger Oefen haben sich neben anderen Oefen die ringförmigen Ziegelöfen von Hoffmann und Licht bewährt. Diese Oefen bestehen aus einem im Grundriss ringförmigen, im Querschnitt beliebig geformten Ofenkanal, der zwar an verschiedenen Punkten von aussen zugänglich und beschickbar und an eben so vielen Punkten gegen einen im Centrum stehenden Schornstein verschliessbar, im Uebrigen aber frei ist. Denkt man sich den Querschnitt des Ofenkanals mittels eines Schiebers, der durch Falze eingesetzt wird, an irgend einer Stelle geschlossen, die zunächst davor gelegene Eingangsthür und den zunächst dahinter liegenden Rauchkanal geöffnet, alle übrigen Eingänge und Rauchkanäle aber geschlossen, und im Schornstein eine aufsteigende Luftsäule, so wird ein Luftzug entstehen, der aus der Atmosphäre durch die geöffnete Thür in den Ofen tritt und diesen seiner ganzen Länge nach bis auf die andere Seite des Schiebers durchstreicht, um durch den dort geöffneten Rauchkanal (und den Rauchsammelkanal) in den Schornstein zu treten. Denkt man sich ferner den Ofenkanal mit den zu brennenden Steinen gefüllt, und zwar der Art, dass der Luftzug in der ersten Hälfte des Kanals bereits fertig gebrannte, in der Abkühlung begriffene Steine durchstreicht, demnächst das Feuer speist (welches durch Einstreuen des Brennmaterials in die glühenden Steinmassen von oben unterhalten wird) und auf der letzten Hälfte des Ofenkanals durch noch nicht gebrannte Steine zieht, um dann durch den offenen Rauchkanal in den Schornstein zu entweichen, so ist es klar: a) dass die in die offene Thür eindringende Luft auf dem ersten Theil ihres Laufes im Ofen, indem sie die fertig gebrannten Steine abkühlt, sich in hohem Grade erhitzt, folglich b) im Stande ist, die Wirkung des Feuers zu vermehren, während c) die durch das Feuer unverbrannt streichende Luft, sowie die gasförmigen Verbrennungsprodukte, auf ihrem übrigen Wege durch den Ofen bis zum Schornstein (bez. Rauchsammelkanal) eine Menge Wärme an die noch un-

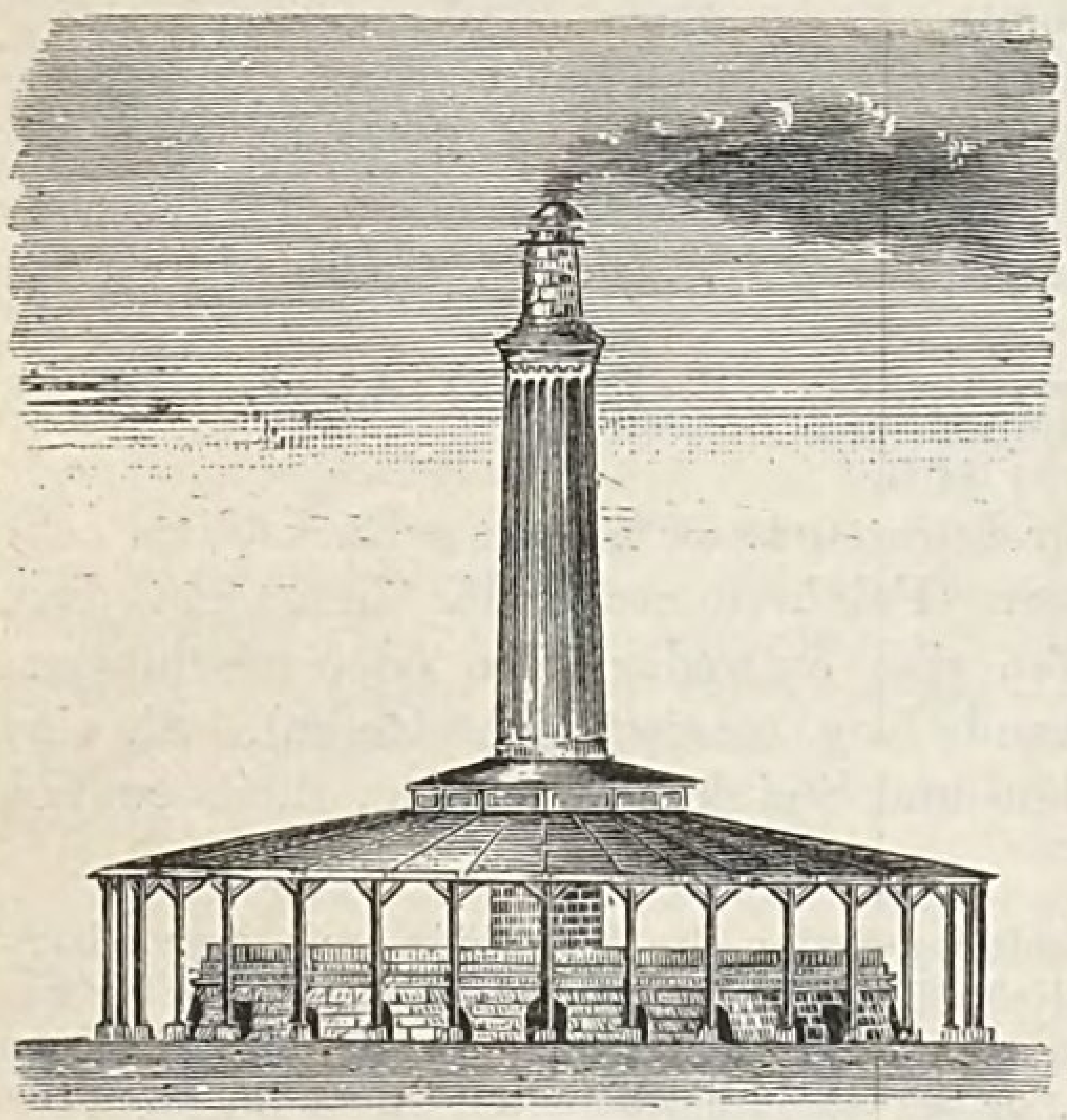
gebrannten Steine absetzen und dieselben bis zu einer solchen Temperatur vorwärmen und erhitzen, dass nur eine kurze Brennzeit und eine verhältnissmässig geringe Menge Brennmaterial erforderlich ist, um sie vollständig gar zu brennen.

Da nun die der offenen Thür zunächst stehenden Steine am meisten abgekühlt, also zum Herausziehen tauglich sein werden, so kann man sie durch frische ungebrannte ersetzen; der Abschluss des Ofens mittels des Schiebers kann vor der nächsten Thür hinter den frisch eingesetzten Steinen erfolgen, diese Thür kann geöffnet, die vorhergehende geschlossen werden, und ebenso der nächste Rauchkanal geöffnet, der geöffnet gewesene geschlossen und das Feuer vorwärts geschoben werden. Durch stetige Wiederholung dieses Vorganges macht das Feuer wiederkehrend die Runde im Ofen, wie auch gleichzeitig das Ausziehen und Einsetzen der Steine ringsum ohne Unterbrechung stattfindet; um diese letzten beiden Manipulationen gleichzeitig vornehmen zu können, stehen die zwei ersten Thüren, die eine für das Ausziehen, die andere für das Einsetzen, zu gleicher Zeit offen.

Beschreibung des Hoffmann'schen Ringofens.

Der Ringofen von Hoffmann von Aussen betrachtet, zeigt meistens ein drei bis vier Meter hohes, glattes, oben flaches Gebäude, dessen Aussenmauern mit Böschung versehen sind. Aus der Mitte dieses Bauwerkes (Fig. 220) steigt gewöhnlich das Kaminrohr auf, welches jedoch nicht minder auch ausserhalb des Ofens angebracht werden kann. Das Ganze ist zum Schutze gegen schädliche Einflüsse der Witterung leicht überdacht. Dem Ofen selbst kann eine verschiedene äussere Form gegeben werden; er kann rund, oval, oblong, drei- oder viereckig, hufeisenförmig oder anders gestaltet sein.

Fig. 220.



Der Brennraum ist ein überwölbter, in sich selbst zurückkehrender Kanal, der den äussern Umrissen des Bauwerkes folgend, in letzterem ausgespart ist. Dieser endlose Kanal zeigt in seiner Decke eine grosse Anzahl, dieselbe durchbrechende und gleichmässig vertheilte Oeffnungen: die Heizlöcher. Er hat ferner nach Aussen eine gewisse Anzahl von Thüröffnungen, welche die äussere mit Böschung versehene Mauer durchschneiden. An der innern und hinteren Wand des Brennraumes befindet sich eine gleiche Anzahl Rauchabzüge. Eine bewegliche Wand (auch Schieber genannt) kann nun, den ganzen Brennraumquerschnitt ausfüllend, in den endlosen Kanal derartig eingesetzt werden, so dass jedesmal zur Rechten derselben vorne eine Thüröffnung, zur Linken derselben hinten ein Rauchabzug sich befindet. Alle äusseren Thüröffnungen und alle Rauchabzüge können hermetisch verschlossen werden, so dass, wenn nur die eine oder die andere derselben geöffnet ist, die übrigen als nicht vorhanden angesehen werden können.

Die Rauchabzüge münden in die Rauchkammer; dieselbe kann eine ringförmige, endlose Gestalt haben, wie der Brennraum; sie kann aber auch einen bloss kammerartigen Raum bilden. Sie ist ein Verbindungsglied zwischen Brennraum und Kamin, kann in der Horizontalebene des Brennraumes von letzterem geschützt und umschlossen liegen, sie kann aber auch unter den Ofen, ober- oder ausserhalb des Ofens verlegt werden.

Die Vorgänge im Hoffmann'schen Ringofen sind folgende: Von den folgenden Abbildungen ist Fig. 223 senkrechter Durchschnitt, Fig. 224 zur Hälfte obere Ansicht, zur Hälfte Grundriss eines kreisförmigen Ringofens, bei welchem der Schieber durch im Ofengewölbe angebrachte Schlitze von oben eingeführt wird; Fig. 221 ist ein kleiner Grundriss, dienend zur Erläuterung des Prinzips; Fig. 222 zeigt die Art und Weise, wie der dichte Verschluss der Rauchkanäle herbeigeführt wird. Denkt man sich nun den Querschnitt des Ofens durch Einführung der beweglichen Wand an einer Stelle geschlossen, welche zur Rechten eine Thüröffnung in der Aussenwand des Ofens hat, zur Linken auf der hintern Wand des Kanals einen Rauchabzug; denkt man sich die genannte Eingangsthüre und den genannten Rauchabzug geöffnet, alle übrigen Eingangsthüren der äussern und alle übrigen Rauchabzüge der hintern Ofenwand geschlossen; denkt man sich ferner im Schornsteine eine aufsteigende Luftsäule —: so wird eine Luftströmung entstehen, die aus der Atmosphäre durch eine geöffnete Thüre in den Brennraum geht, diesen seiner ganzen Länge nach bis auf die andere Seite des Schiebers durch-

streicht, hier durch den geöffneten Rauchabzug in die Rauchkammer eintritt, um aus dieser in den Schornstein zu dringen und oben abzufliessen.

Wenn nun die der offenen äusseren Thüre zunächst stehenden Waaren am meisten und der Art abgekühlt sind, dass sie zum Herausziehen tauglich, so kann man sie durch frische ungebrannte Waare ersetzen; der Abschluss des Ofens geschieht darauf an der nächsten, nach rechts liegenden Eingangsthüre und hinter den frisch gesetzten Waaren durch Versetzen der

Fig. 221.

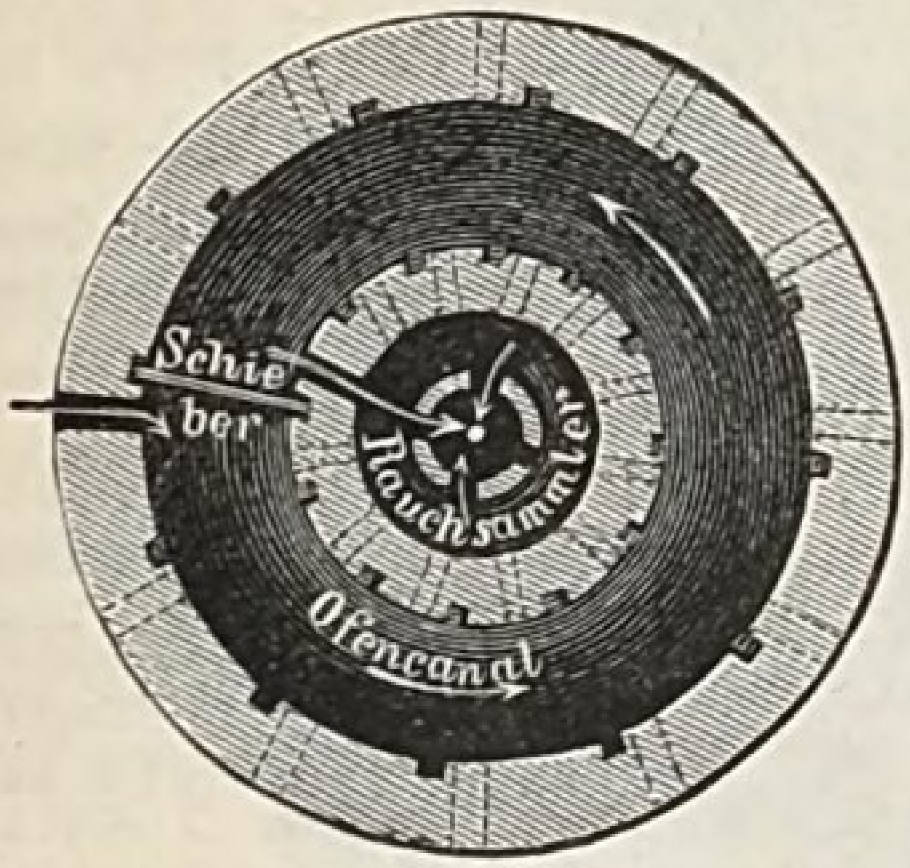
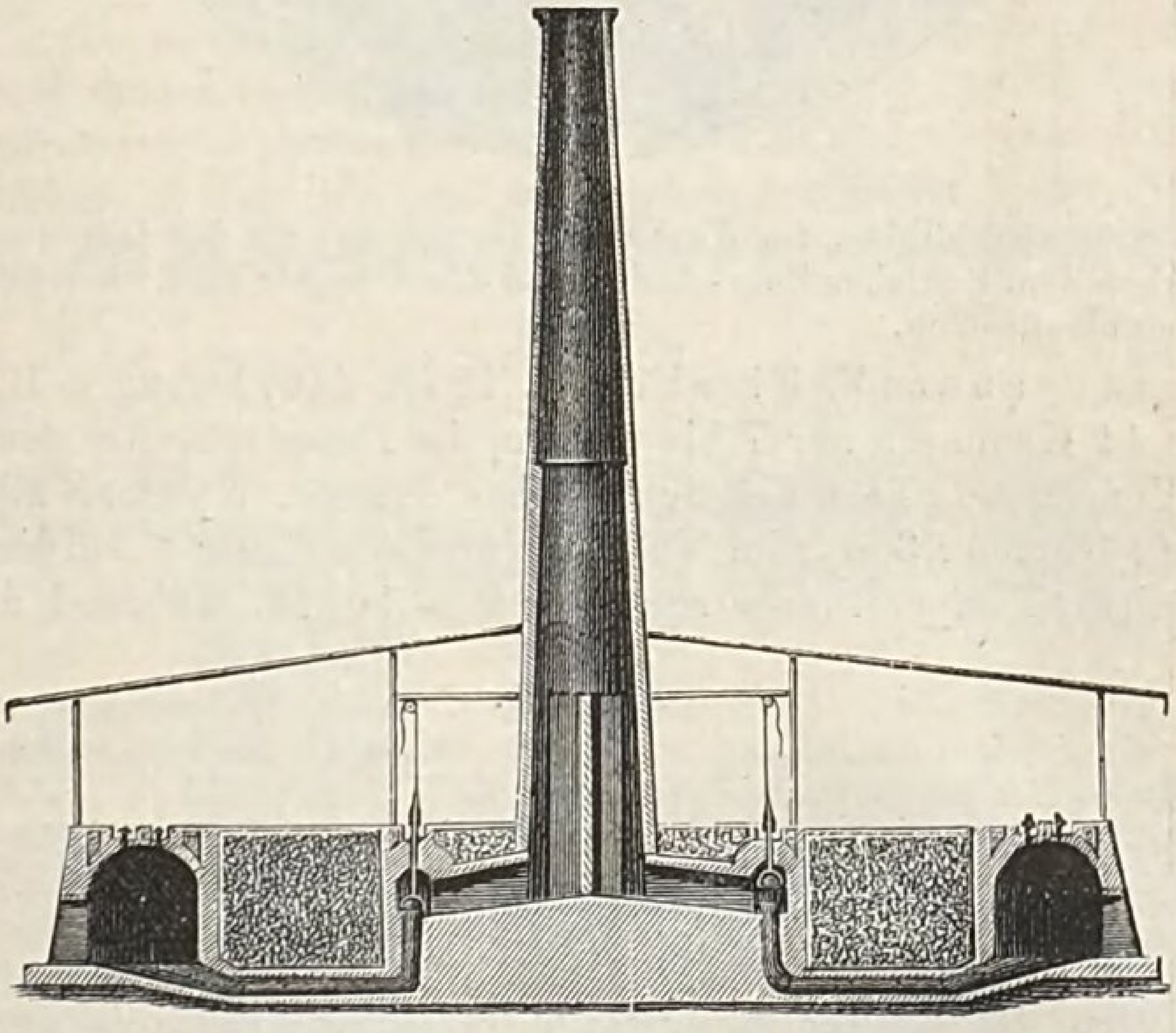


Fig. 222.



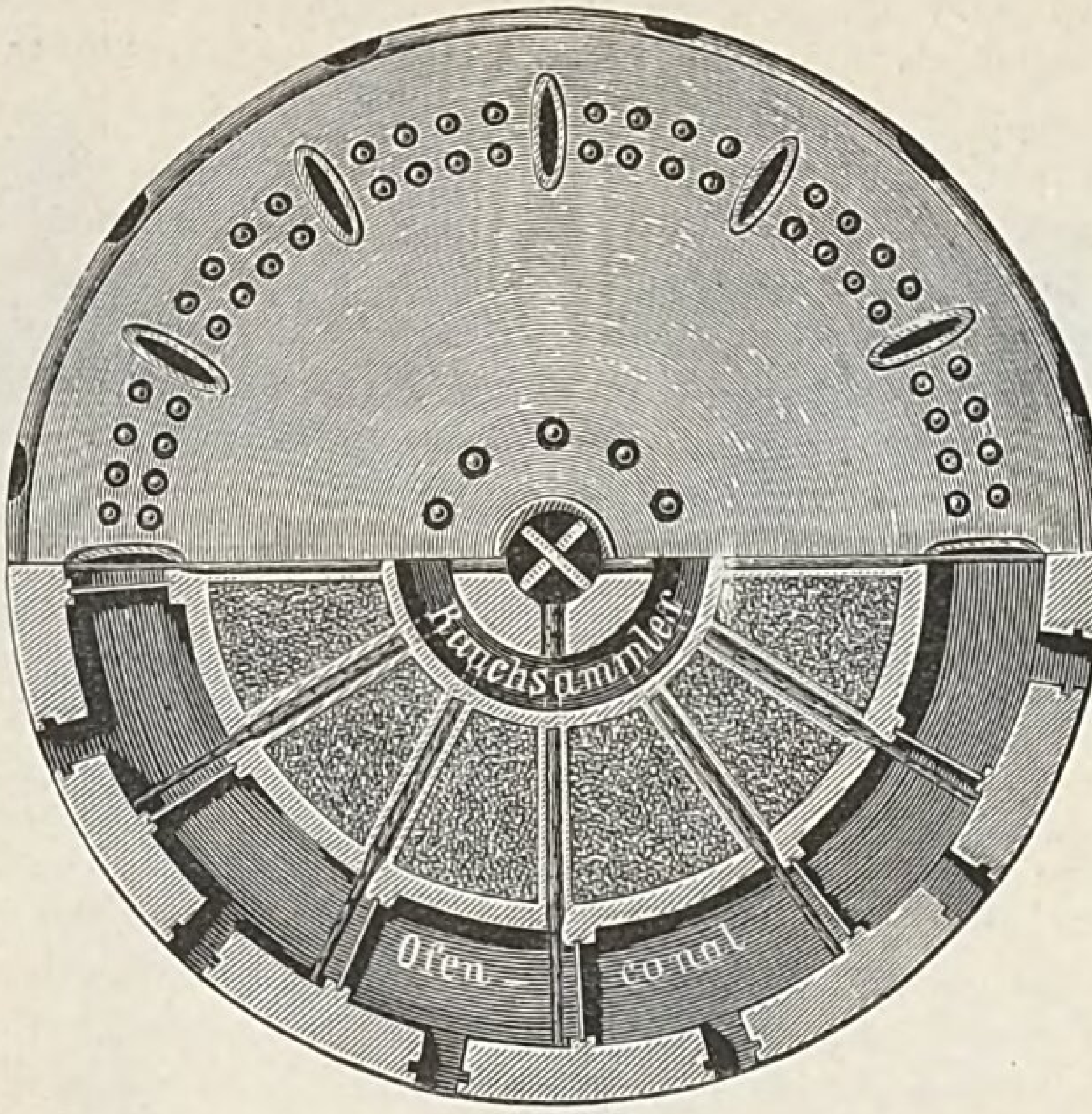
Fig. 223.



beweglichen Wand um diese Länge, die eine ideale Abtheilung genannt wird. Diese Thüre wird dann geöffnet, dagegen die früher offene geschlossen; ebenso wird der nächste Rauchkanal geöffnet, dagegen der früher geöffnet gewesene geschlossen und zu gleicher Zeit wird auch das Feuer um die Länge der idealen Abtheilung vorgeschoben. Durch stetes Wiederholen dieses Vorgangs macht das Feuer die Runde im Ofen, gleichzeitig findet das Ausziehen fertig gebrannter und das Einsetzen frischer Waare rings um den Ofen herum ebenfalls ohne Unterbrechung statt, wobei noch zu erwähnen, dass, um diese beiden letzteren Arbeiten gleichzeitig vornehmen zu können, stets zwei nebeneinander liegende äussere Thüren, eine zum Auskarren und die andere zum Einkarren, zu derselben Zeit offen stehen. Geht man, von dem Schieber aus, um den Ofen herum, den heranströmenden Feuerungsgasen entgegen, so hat man den Ofenkanal zur Rechten,

Man trifft dann auf diesem Wege zuerst auf kaum eingesetzte, daher noch kühle, darauf auf stetig wärmer werdende Waare; in der Mitte des Rundganges etwa begegnet man dem Vollfeuer, das in derjenigen idealen Abtheilung glüht, wo geheizt wird; weiter gehend stösst man zuerst auf stark erhitzte, dann auf stetig kühler werdende Waare; an der ersten offenen Thür angelangt

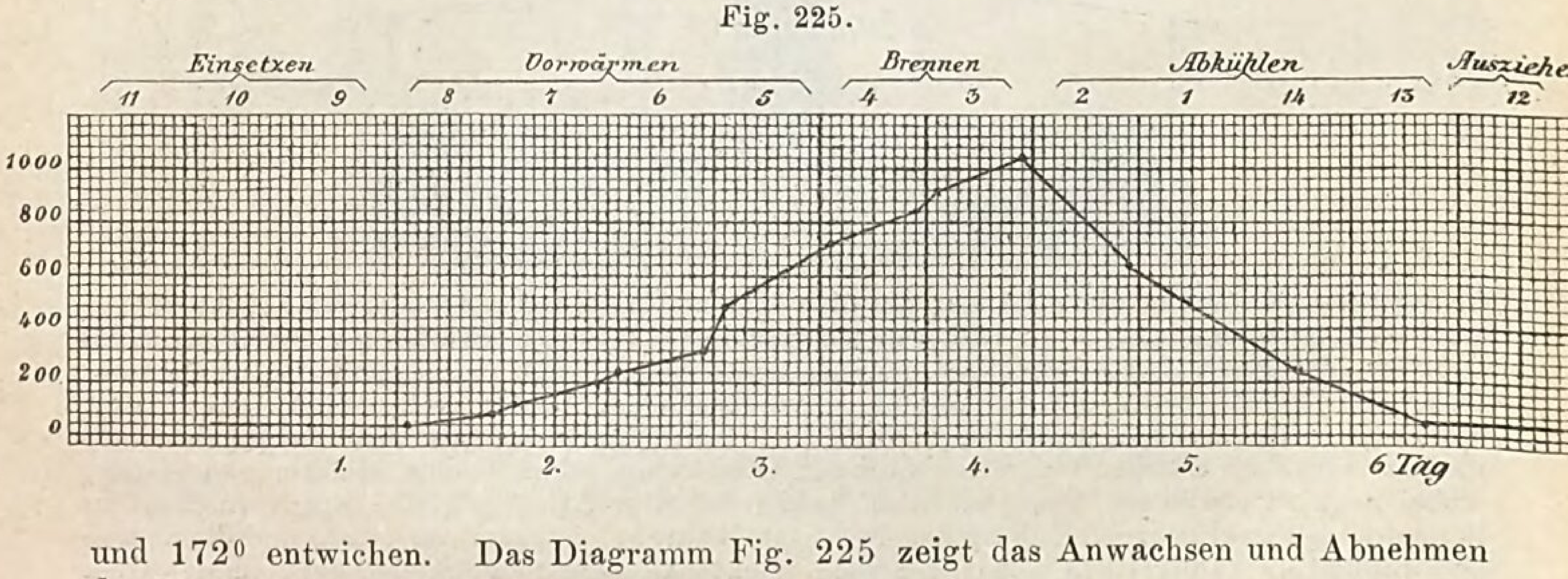
Fig. 224.



findet man vollständig abgekühlte, im Auskarren begriffene, an der folgenden zweiten offenen Thüre (welche neben dem Schieber liegt) findet man die Arbeiter damit beschäftigt neue, frische Waare in den Ofen einzusetzen.

Nach Versuchen von F. Fischer (J. 1878. 646) betrug z. B. die Dauer eines Brandes für die 14 Kammern nur 7 bis 8 Tage, das Feuer schreitet demnach rasch vor. Während des Versuches waren die Schürlöcher der 14. Kammer zur rascheren Abkühlung geöffnet, Kammer 3 war im Vollfeuer und aus 7 und 8 wurden die Gase abgesaugt. Die höchste Temperatur betrug hier also 1057°, während die Gase mit 108

Fig. 225.



und 172° entwichen. Das Diagramm Fig. 225 zeigt das Anwachsen und Abnehmen der Temperatur.

Fischer zeigt ferner, dass der Kohlensäuregehalt der vom Boden abgesaugten Gase wesentlich grösser ist als unter dem Gewölbe, sodann, dass Kohlenoxyd nur auftritt, wenn die Gase unmittelbar von den eingestreuten Kohlen entnommen werden. Da somit bei Ringöfen selbst vorübergehend kaum von reducirender Feuerung die Rede sein kann, wodurch die durch schwefelhaltige Kohlen veranlassten Missfärbungen beseitigt würden, so sind im Allgemeinen im Ringofen reinfarbige Verblendsteine schwieriger herzustellen als in anderen Oefen. 1000 Ziegelsteine erforderten 180 Kilogr. westphälische Grusskohle mit 10 Proc. Asche. Nach einer Zusammenstellung des deutschen Vereins zur Fabrikation von Ziegeln ergibt sich beim Ringofen für 1 Kubikm. Ofenraum bei Braunkohlenthon 52 Kilogrm. Steinkohle, bei Bergthon 56, bei Flussthon 58 und bei Mergelthon 61 Kilogrm. Letztere Zahl ist wohl durch die erforderliche Austreibung der Kohlensäure bedingt, während gewöhnliche Mauersteine aus Braunkohlenthon des besseren Bindevermögens wegen den geringsten Brennstoffaufwand erfordern. Verblender erfordern wegen des langsameren Brennens mehr Kohle. — Auf 1 Kubikm. Ofenraum kommen 242 bis 360 Stück Ziegel. Die Grösse der Kammern scheint auf den Brennstoffverbrauch ohne Einfluss zu sein (J. 1884. 652).

Der Ringofen kann für einen sehr grossen, aber auch für einen sehr kleinen Betrieb eingerichtet werden. So liefern die kleinsten bis jetzt erbauten Ringöfen täglich etwa 2500 Ziegelsteine, während die grössten in derselben Zeit 30 000 bis 40 000 Steine produciren.

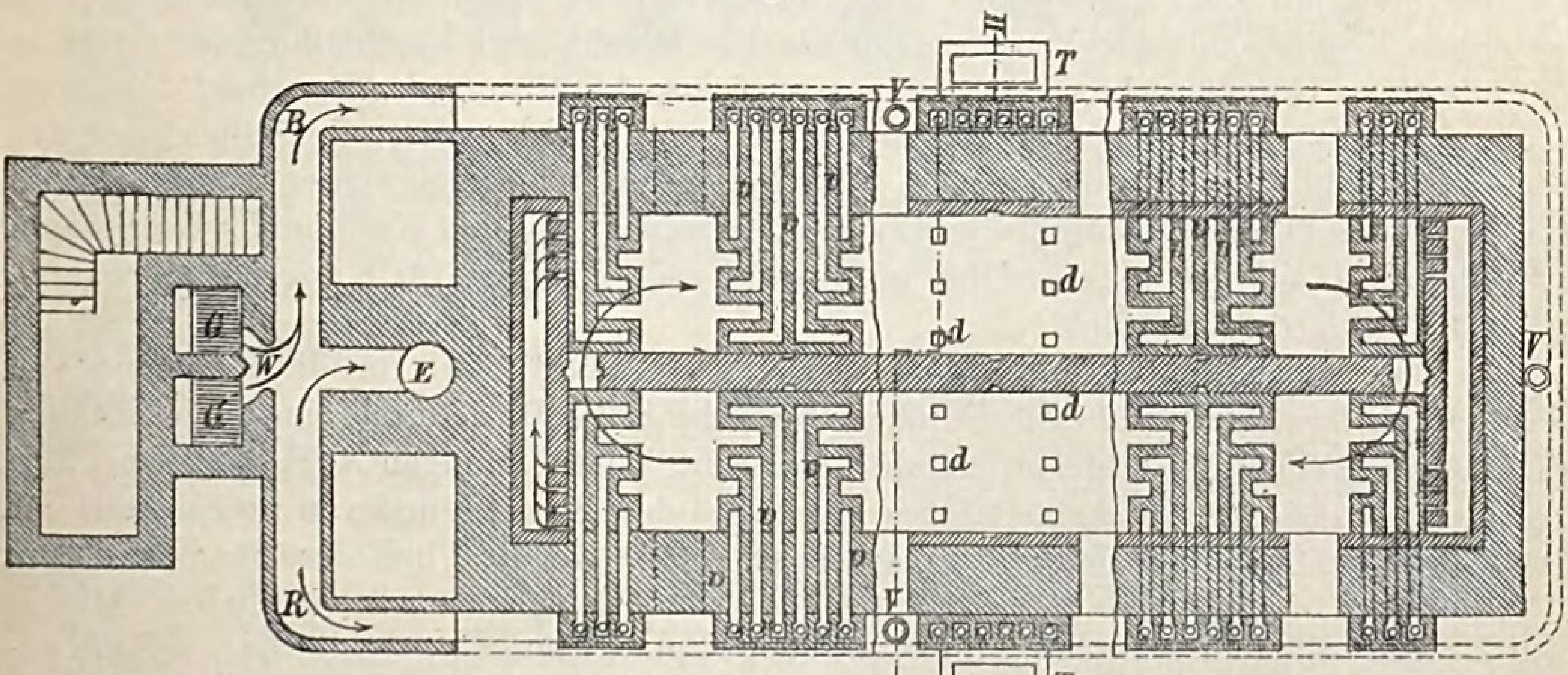
Bock's Kanalofen.

Unter den in neuerer Zeit aufgetauchten Brennöfen ist der von Bock construirte Kanalofen erwähnenswerth [1]). Die zu brennenden Ziegel und dergl. werden auf Rollwagen den abziehenden Feuergasen entgegen bis an die Feuerstelle geführt, dort gar gebrannt und geben im weiteren Durchfahren des Kanals ihre Wärme an die ihnen entgegenströmende Verbrennungsluft ab. Das Vorschieben der Wagen veranlasst oft Schwierigkeiten.

Gasfeuerung.

Als grosser Fortschritt ist die Einführung der Gasfeuerung zu begrüssen [2]). Bei dem Ringofen mit Gasfeuerung von H. Escherich strömt das in den Generatoren *G* erzeugte Gas von den Kanälen *v* aus in die aus Hohlsteinen aufgebauten Röhren *d* und tritt aus zahlreichen seitlichen 5 bis 20 Millim. weiten Oeffnungen, wo es 3 bis 20 Centim. lange Flammen senkrecht zur Zugrichtung bildet

Fig. 226.

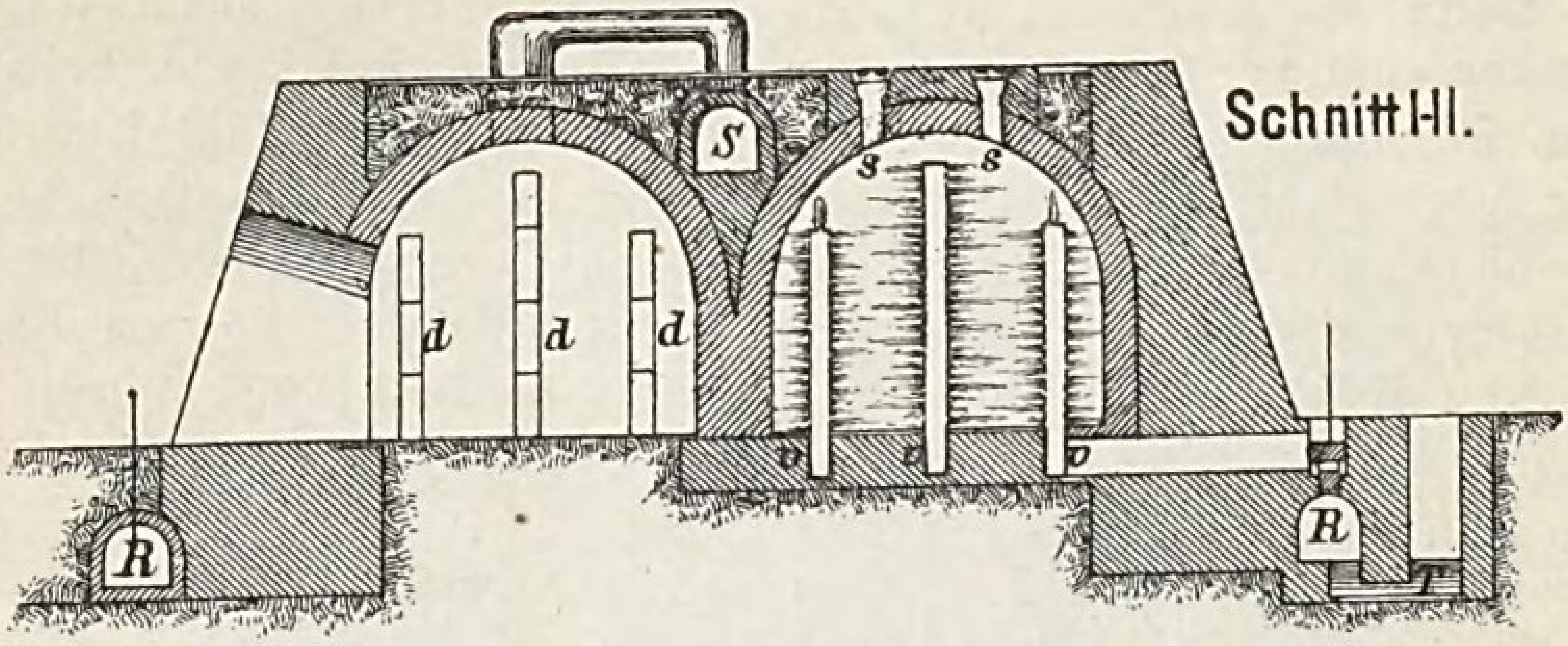


(Fig. 226 u. 227). Durch diese Vertheilung des Gases wird erreicht, dass die Waare selbst von der Flamme nicht berührt wird und dass die Zusammensetzung der Gase im ganzen

1) J. 1875. 734; 1876. 675; 1877. 549; 1878. 653.
2) J. 1880. 490; 1881. 491; 1882. 627; 1884. 645.

Querschnitt des Brennkanales die gleiche ist, so dass verhältnissmässig leicht reine Farben zu erzielen sind. Will man mit reducirender Flamme arbeiten, so braucht man nur den Zutritt der Luft durch entsprechende Einstellung des Rauchventiles zu mässigen. Da der Eintritt des Gases und der Abzug des Rauches räumlich weit von einander getrennt sind, so war es möglich, den Ringkanal *R* gleichzeitig für Gas und Rauch zu verwenden, indem man diesen Kanal durch entsprechende Stellung der Wechselklappe

Fig. 227.



bei *W* einerseits mit den Generatoren *G*, andererseits mit dem Schornstein *E* verbindet. Der aus dem Gase abgeschiedene Theer sammelt sich in den Behältern *T*. Durch zahlreiche Querkanäle *v* steht nun der Ringkanal mit sämmtlichen Ofenkammern in Verbindung, ist jedoch selbst durch drei Glocken *V* in vier Abtheilungen getheilt, deren erste mit den Ofenkammern in 1 bis 4, die zweite mit den Kammern 5 bis 8 und die vierte mit den Kammern 13 bis 16 in direkter Verbindung steht. Durch Heben und Senken der Glocken kann man die Verbindungen zwischen den Abtheilungen 1 und 2, 1 und 3, 4 und 3 u. s. w. beliebig herstellen und unterbrechen, ferner durch entsprechende Stellung des Wechselapparates und der Glocken jede Abtheilung des Ringkanales bald mit dem Generator, bald mit dem Schornstein in Verbindung setzen. Dieselben Kanäle und Glocken, welche die Einführung und Vertheilung des Gases in den einzelnen Kammern bewirken, dienen auch zur Abführung des Rauches; die ganze Anlage wird dadurch verhältnissmässig billig. Zu erwähnen ist schliesslich noch der Schmauchkanal *S* und die zwischen je zwei Reihen Pfeifen angebrachten Schaulöcher *s*. Ein derartiger Ofen in Kolbermoor für Ziegel gebraucht für je 1 Kubikmeter Brennraum 80 Kilogrm. Torf, ein anderer Ofen in Hartmannsdorf für je 100 Kilogrm. gebrannten Kalk 33 Kilogrm. Braunkohle.

G. Mendheim in München (*D. R. P. Nr. 22 086) will für die Kammern von Gasbrennöfen mit ununterbrochenem Betriebe (S. 460) dadurch eine gleichmässige Temperaturvertheilung erzielen, dass er durch die Ventilöffnungen *a* (Fig. 228 bis 230 S. 479) einer jeden Ofenkammer Generatorgas in den Kanal *b* und von hier mittels der Zweigkanäle *c* unter die Ofensohle treten lässt. Hier tritt ein Theil desselben durch die Oeffnungen *d* in den mit Waare besetzten Ofenraum, nachdem noch unterhalb der Sohle erhitzte Luft aus den Kanälen *z* hinzugetreten ist und Flamme gebildet hat, welche zunächst von unten nach oben den Einsatz durchstreicht; ein anderer Theil des Gases gelangt dagegen hinter die Feuerbrücken, welche sich an den beiden Widerlagswänden einer jeden Kammer befinden. Hier wird das Gas mit der ebenfalls aus den Kanälen *z* austretenden heissen Luft zusammengeführt, um oberhalb der Feuerbrücke oder ausserdem auch durch Oeffnungen *o* in letzterer als Flamme in den Ofen und in der Richtung von oben nach unten durch den Einsatz geführt zu werden. Der gesammte Abzug der

Flamme aus der befeuerten Ofenkammer findet durch Oeffnungen *h* statt, welche in der Mittellinie von deren Sohle gleich weit von den beiden Feuerbrücken entfernt angelegt sind, so dass sowohl das aus den Feuerbrücken, als auch das aus der Sohle des Ofens kommende Feuer, nachdem letzteres mehr oder weniger hoch zwischen dem Ein-

Fig. 228.

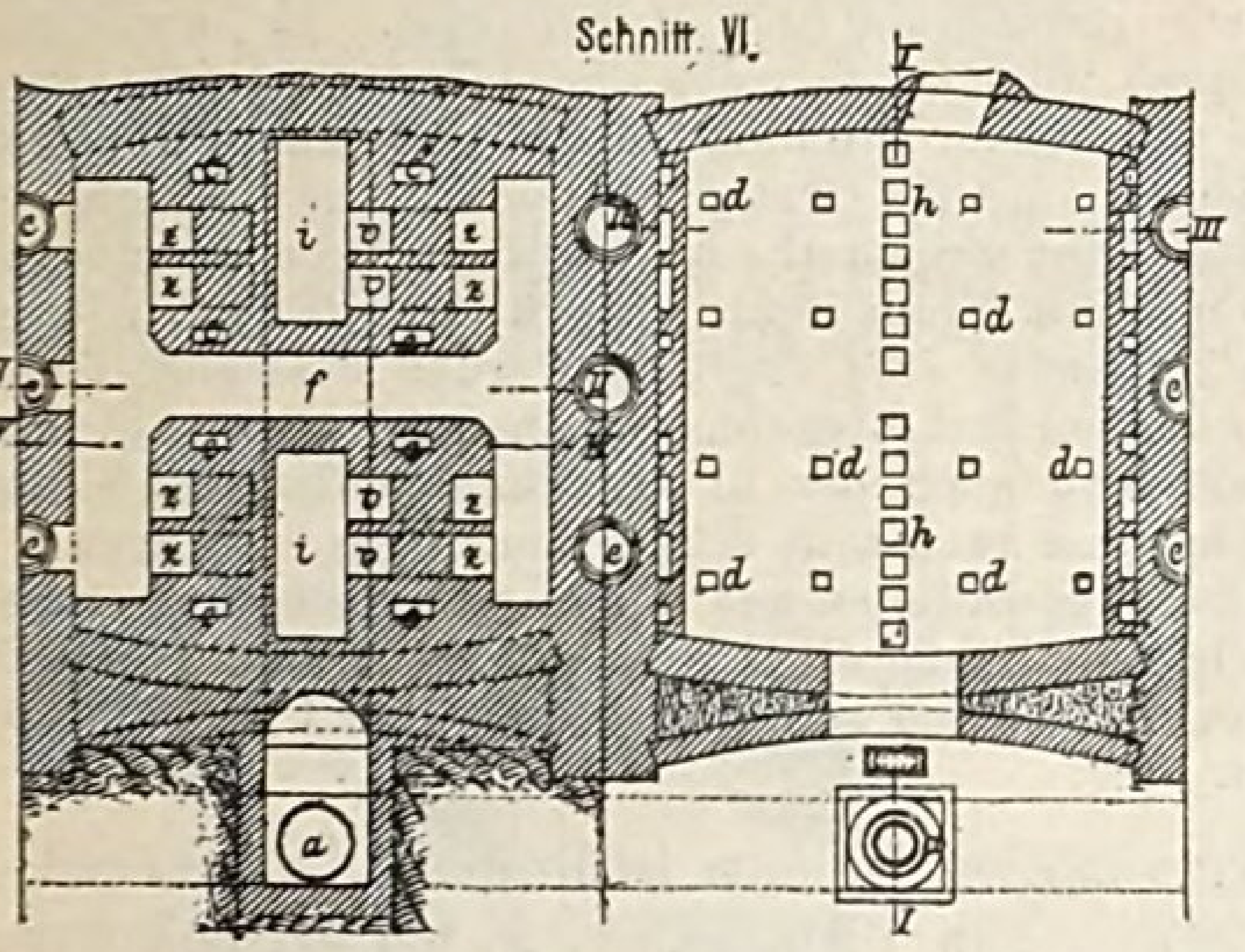


Fig. 230.

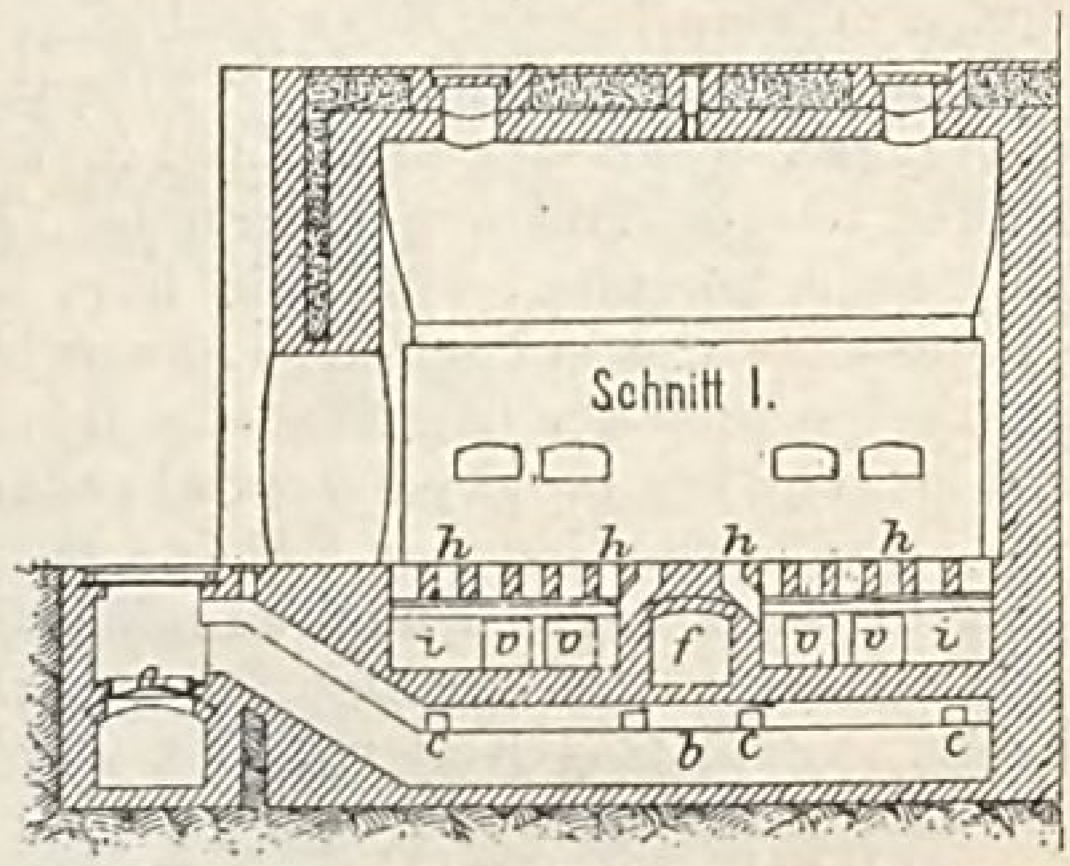
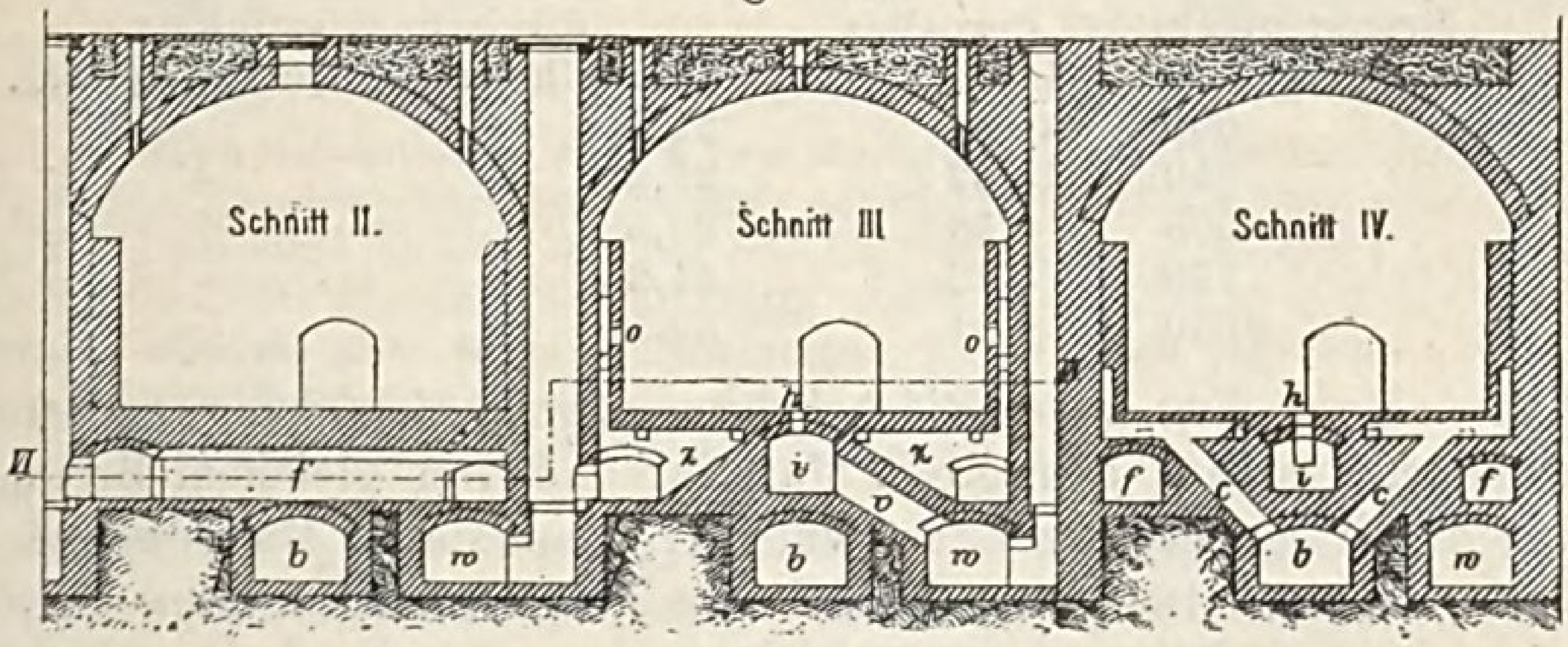


Fig. 229.



satze emporgestiegen, vereinigt durch *h* und die Kanäle *i*, *v*, *w* und die Tellerventile *e* in den Kanal *f* der nächsten Kammer und dessen Abzweigungen *z* geht. Derselbe Weg wird auch von den aus der zweiten zur dritten Kammer u. s. f. abgehenden Rauchgasen, ebenso von der heissen Luft benutzt, welche aus den abgebrannten Kammern in die brennende Kammer zur Speisung der Flamme strömt.

Feldziegeleien. Im Gegensatze zu den ständigen Ziegelhütten unterscheidet man die Feldziegeleien. Das Verfahren beim Feldbrennen ist verschieden, je nachdem man mit Torf, Holz oder Steinkohle feuert. Benutzt man Torf oder Holz als Brennmaterial, so formt man aus den zu backenden Steinen in derselben Weise, wie sie in einen Ofen eingesetzt werden würden, einen Haufen oder Meiler, bringt auch mehrere Feuerkanäle darin an und bekleidet den bis zu 50000 Steine fassenden Meiler mit einer dünnen Lage Lehm und noch von der Windseite mit beweglichen Strohhorden. Das Einschüren geschieht hier in den Heizkanälen, die Feuergase gehen durch die Ziegelmasse hindurch und finden endlich in der Decke ihren Ausweg. Es ist bei diesem Verfahren unvermeidlich, dass die Temperatur in den inneren Theilen des Meilers weit höher steigt, als in den der Lehmschicht zunächst liegenden Theilen. Soll dagegen Steinkohle als Brennmaterial dienen, so legt man die Heizkanäle enger als bei Torffeuerung an, und füllt sie mit Steinkohle. Auf jede Schicht der eingesetzten Backsteine kommt eine Lage zerkleinerte Steinkohle, darauf die nächste Steinschicht, dann wieder Steinkohlen u. s. f.; der Meiler wird auch hier mit einer Schicht Lehm bedeckt, in welcher man einige Luftlöcher anbringt, um das Brennen reguliren zu können. Die in den Feuerkanälen befindlichen Stein-

kohlen werden angezündet, von wo aus das Feuer sich nach und nach über den ganzen Meiler erstreckt. Die sich entwickelnde Hitze ist hinreichend, um die Backsteine gar zu brennen.

Die holländischen Klinker. Die holländischen Klinker oder Klinkerte sind sehr scharf, bis zur halben Verglasung gebrannte Backsteine, die sich von den gewöhnlichen durch glasigen Bruch, grünliche oder dunkelbraune Farbe und die Eigenschaft, kein Wasser zu absorbiren, unterscheiden.

Dachziegel und Fliessen. Zur Fabrikation der Dachziegel bedarf man eines besseren und sorgfältiger zubereiteten Thones als zur Herstellung der Mauerziegel. In der Regel brennt man sie gleichzeitig mit den Mauersteinen, wobei erstere den obern Theil des Ofens einnehmen müssen, da sie ihrer geringeren Dicke wegen zum Brennen keiner so hohen Temperatur bedürfen als die Backsteine. Will man den Ziegeln eine ins Graue gehende Farbe ertheilen, so feuert man, wenn der Brennofen in der grössten Glut steht und man glaubt, dass er in einigen Stunden ausgenommen werden muss, Erlenzweige mit ihrem Laub, so grün und feucht, wie sie vom Baume kommen, ein, und hört mit dem Torffeuer auf; zugleich werden die Schürlöcher geschlossen. Der entstehende Rauch bildet in der porösen Ziegelmasse einen Absatz von Kohle, was die Ursache der Graufärbung ist; vielleicht wird auch das in der Masse enthaltene Eisenoxyd zu schwarzem Oxyd-Oxydul reducirt. Man kann auch statt dessen Leuchtgas einführen.

Die Fabrikation der Fliessen stimmt im Wesentlichen mit der der Dachziegel überein: man gibt ihnen durch Dämpfen mit grünem Erlenholz häufig einen angenehmen grauen Ton; die Fliessen sind von viereckiger oder sechseckiger Gestalt und zum Auspflastern der Fussböden in Küchen, Vorplätzen Kellern, u. s. w. bestimmt.

Wichtig für die Werthbestimmung von Ziegelsteinen ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen Frost (J. 1884. 687). Ein Thon gab z. B. bei verschiedenen Brenntemperaturen:

Brenntemperatur	Porosität	Zerreissungsfestigkeit
etwa 700°	11,23 Proc.	16,5 Kilogrm. u. Quadratcentim.
800	10,56	22,4
850	10,22	25,2
900	9,53	30,5
960	8,16	44,2
1050	2,11	59,5

Bei direkten Versuchen waren die Achtformproben bei 800 bis 850° frostbeständig, während Verblendsteine aus demselben Material und von gleichem Brenngrade nachweislich sicher durch den Frost zerstört wurden, wenn sie im Mauerwerke Wasser aufzunehmen Gelegenheit hatten und das Wasser zum Gefrieren kam. Festigkeit und Porosität war in beiden Fällen gleich, und kann demnach durch dies Verhältniss allein die Frostbeständigkeit nicht bedingt sein, sondern es hat auch die dichte Oberflächenbeschaffenheit der Maschinensteine Einfluss. Ziegel, bei welchen das Verhältniss zwischen der Scherbenporosität und der Festigkeit ein sehr ungünstiges sein kann, können trotzdem der Frosteinwirkung recht lange Widerstand bieten, wenn gleichzeitig die Oberfläche möglichst porös ist, während solche Ziegel sehr bald der Frostwirkung zum Opfer fallen, wenn ihre Oberfläche dicht bez. glasirt ist.

Tetmajer beurtheilt die Frostbeständigkeit wesentlich nach dem Ausfall des sogenannten Beständigkeitscoëfficienten, welcher durch das Verhältniss der Druckfestigkeiten zum Ausdruck gebracht werden soll, die für den Stein im trocknen und im wassergesättigten Zustande ermittelt werden. Ob dieses Verfahren brauchbar ist steht dahin. Nach Braun ist ein Stein nicht frostbeständig, wenn seine Zugkraft geringer ist, als die Expansionskraft des in den Poren bei der Eisbildung enthaltenen Wassers. Diese beträgt aber für 1 Kilogrm. Wasser $79{,}25 \times 425 = 33\,681$ Meterkilogrm. Braun meint daher, ein Stein sei frostbeständig, wenn die im Kubikcentimeter desselben enthaltene Wassermenge beim Gefrieren nicht eine Kraft hervorbringt, welche grösser ist als die Zugfestigkeit für 1 Quadratcentim. Auch die Richtigkeit dieser Ausführung ist zu bezweifeln. Vielmehr ist daran zu erinnern, dass Wasser nur dann gefriert, wenn es sich ausdehnen kann, dass somit der Druck mit Abnahme der

Temperatur steigen wird. Wünschenswerth ist jedenfalls den Stein völlig mit Wasser getränkt wiederholt einer Temperatur von etwa —15⁰ auszusetzen.

Hohlziegel. Die Anwendung von hohlen Backsteinen (Hohlziegel) stammt aus den ältesten Zeiten. Die sogenannten Topfgewölbe sind in der That weiter nichts als Mauerwerk aus hohlen Steinen, um das Gewicht des auszuführenden Mauerkörpers geringer zu machen und dadurch den Druck auf die Theile des Bauwerkes, welche ihn zu tragen haben, zu vermindern. Die Töpfe sind 21 bis 24 Centimeter hoch, 9 bis 12 Centimeter im Durchmesser, in der Mitte hohl und hartgebrannt. Durch die Einführung der Drainpressen hat man Gelegenheit, die Topfform zu verlassen und Ziegelsteine zu fabriciren, welche mit den Vortheilen des gewöhnlichen Formates die Vorzüge der Töpfe vereinigen. Es werden auf Drainpressen durch geeignete Formen Steine hergestellt, welche die viereckige Gestalt und Grösse unserer gewöhnlichen Mauersteine haben und ihrer Länge nach von Oeffnungen durchlaufen werden. Fig. 231 zeigt eine sehr gebräuchliche Art von Hohlziegeln, Fig. 232 eine andere Abart derselben.

Fig. 231.

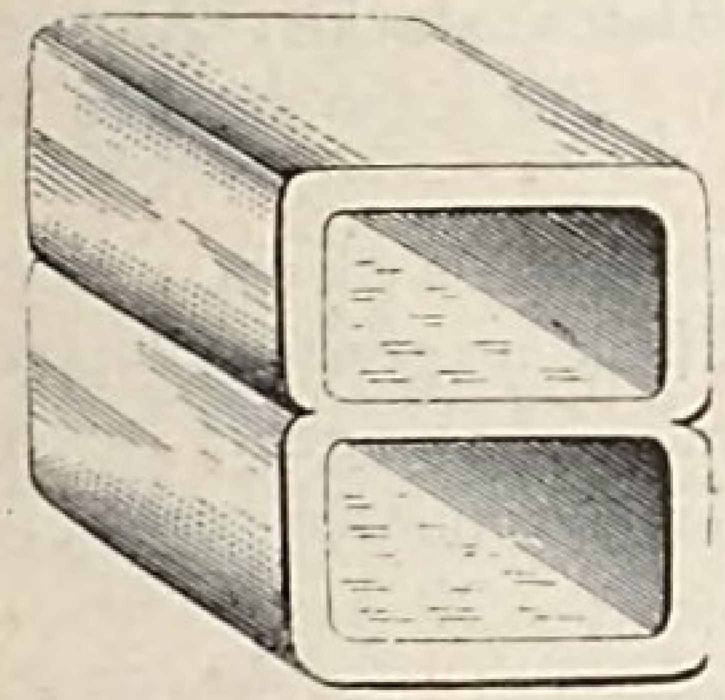
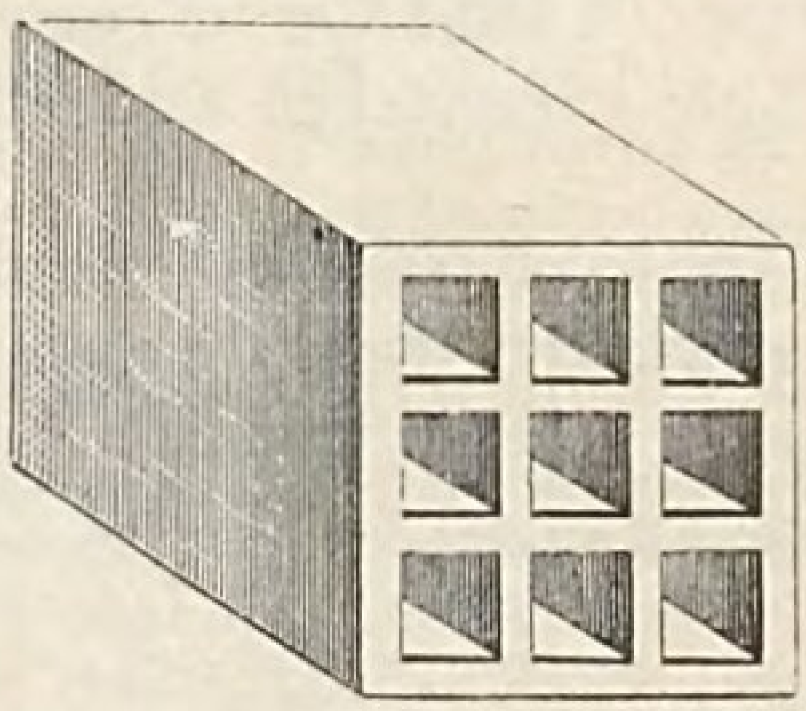


Fig. 232.



Leichte oder schwimmende Ziegelsteine. Die sogenannten leichten Ziegelsteine (poröse Backsteine, Schwammsteine), welche auf dem Wasser schwimmen, waren schon den Alten bekannt. Posidonius und nach ihm Strabo sprechen von einer in Spanien vorkommenden thonartigen Erde, die man als Polirmittel des Silbers brauche und aus welcher man dort Bausteine forme, die auf dem Wasser schwimmen. Aehnliches geschehe auf einer Insel des Tyrrhenischen Meeres und auf mehreren Punkten in Asien. Vitruvius Pollio hat sich über diese Steine als ein wegen seiner Leichtigkeit zum Bauen ganz besonders sich eignendes Material geäussert und auch Plinius hat Steine aus dieser bimssteinähnlichen, aber plastischen Masse als einen Gegenstand von grosser Wichtigkeit erwähnt. Diese Thatsachen blieben Jahrtausende lang fast ganz unbeachtet, weil das Material sich nur spärlich und vereinzelt fand, bis i. J. 1791 der Italiener Giovane Fabroni aus einer als Bergmehl bezeichneten Kieselerde, die sich bei Santafiora in Toscana findet, schwimmende Ziegelsteine herzustellen lehrte, welche sich gut mit Mörtel verbanden und der Erweichung durch Wasser vollständig widerstanden; diese Steine leiteten die Wärme so gering, dass man ein Ende derselben in der Hand halten konnte, während das andere rothglühend war. Fabroni machte auf einem alten Fahrzeuge das Experiment, eine viereckige Kammer aus solchen Steinen zu wölben und mit Schiesspulver auszufüllen. Das mit Holz bedeckte Schiff brannte vollständig ab, und als der Boden der Pulverkammer weggebrannt war, versank es ohne Entzündung des Pulvers. Zu derselben Zeit entdeckte auch Faujes bei Coiron in Frankreich eine Art Bergmehl, die in ihren Eigenschaften mit dem aus Toscana völlig übereinstimmte, aber erst i. J. 1832 durch die Bemühungen des Grafen de Nantes und des Bergwerkdirektors Fournet in Lyon Anwendung fand. Kützing hat nachgewiesen, dass diese Erdarten ihre Eigenthümlichkeiten dem Umstande verdanken, dass sie Zusammenhäufungen von Kieselpanzern von Infusorien sind und sich auch in Deutschland ziemlich häufig finden. Während ein gewöhnlicher Ziegelstein 2,70 Kilogrm. wiegt, ist das Gewicht eines aus Berliner Infusorienthon dargestellten gleichgrossen Steines nur 0,45 Kilogrm. Mit Wachs überzogene Stücke schwimmen wie Kork auf dem Wasser. Das stärkste Porzellanofenfeuer schmelzt sie nicht und verkürzt sie wenig. Durch Zusatz von etwas Thon oder Lehm wird die Festigkeit den gewöhnlichen Mauersteinen gleich. Die aus Oberohe (Provinz Hannover) stammende Infusorienerde (Kieselguhr) wird gegenwärtig häufig zur Fabrikation leichter Ziegelsteine verwendet. — Man macht die porösen Backsteine gegenwärtig auch häufig aus gewöhnlichem Ziegelthon unter Zusatz von Kohlenpulver, Sägespänen, Lohe, Torf, Moorerde u. s. w. Derartige Steine, Lohsteine oder Schwammsteine, wurden übrigens schon im 14. oder 15. Jahrhundert dargestellt, so trifft man z. B. in Nürnberg in alten Gebäuden die Schornsteine mit solchen leichten Ziegelsteinen aufgeführt, bei denen der Thon mit Lohe oder Spreu versetzt war. Seit

einigen Jahren stellt man zu Kolbermoor (in Südbayern) unter dem Namen Tuffziegel leichte Backsteine aus einem Gemenge von Torf und sandhaltigem Lehm dar.

Feuerfeste Steine. Die feuerfesten Steine oder Chamottesteine werden anstatt der gewöhnlichen Backsteine zur Construction aller solchen Feueranlagen angewendet, wo diese schmelzen würden. Man stellt dieselben aus einem feuerbeständigen, an Kiesel- und Thonerde reichen, aber an Kalk, Eisenoxydul und Alkalien armen Thonerde her (S. 446). Um dessen Strengflüssigkeit zu steigern und das Schwinden und Rissigwerden beim Brennen zu verhindern, mischt man den Thon mit schon gebranntem Thon (Chamotte), Sand, Kohle, Koks u. s. w. Bei der Fabrikation feuerfester Steine ist zu berücksichtigen, dass es hauptsächlich zweierlei Umstände sind, welche auf Erweichung und Schmelzung eines dem Feuer ausgesetzten feuerfesten Steines hinwirken: ein hoher Hitzgrad an sich, dann ein gleichzeitiger Angriff von Stoffen, die wie Flugasche, alkalische Dämpfe, schmelzende Alkalien und Metalloxyde als Flussmittel wirken. Ausserdem müssen die feuerfesten Steine starken Abwechselungen der Temperatur widerstehen und hinreichend fest sein, um einen starken Druck auszuhalten.

Besonders beachtenswerth ist der Einfluss der Schlacken u. dgl. auf die Feuerfestigkeit des Thones[1]). Basische Schlacken greifen Quarzsteine an, welche sich aber sauren Schlacken gegenüber widerstandsfähig zeigen. In Generatoren verbrannte Koks gaben z. B. 11,9 Proc. Asche folgender Zusammensetzung:

	Asche		Schlacke
	In Wasser lösl.	Gesammt	
Kieselsäure SiO_2	—	47,91	62,95
Thonerde Al_2O_3	—	30,17	25,23
Eisenoxyd Fe_2O_3	—	12,16	—
Eisenoxydul FeO	—	—	3,12
Manganoxyd Mn_3O_4	—	0,38	—
Manganoxydul MnO	—	—	0,28
Kalk CaO	0,24	1,41	0,46
Magnesia MgO	0,41	1,22	0,92
Natron Na_2O	0,20	2,60	0,82
Kali K_2O	0,26	3,34	3,51
Schwefelsäure SO_3	0,84	0,82	—
Phosphorsäure P_2O_5	—	—	0,55
Eisen	—	—	0,09
Schwefeleisen FeS	—	—	0,04
	1,95	100,01	99,97

Der wässerige Auszug stellt ein basisches Gemenge von Sulfaten dar, das zurückbleibende Silicat entspricht der Formel:

$$2RSiO_3 \cdot 5Al_2Si_2O_7 \cdot 2SiO_2,$$

während die Analyse der abfliessenden schwärzlichen strengflüssigen Schlacke zur Formel $2RSiO_3 \cdot 3Al_2Si_3O_9 \cdot 2SiO_2$ führt. Die Schlacke enthielt kleine Kugeln von metallischem Eisen eingesprengt. Im Generator ist somit ein Theil des Eisens aus der Asche zu Metall reducirt, die Sulfate von Calcium und Magnesium sind verflüchtigt oder verstäubt, die Alkalien verschlackt. Die 88,9 Proc. Kieselsäure enthaltenden Chamottesteine wurden von dieser sauren Schlacke nur wenig angegriffen. — Der schlimmste Feind der basischen Ziegel sind die Oxyde des Eisens, weshalb auch bei der Verwendung der Erdbasen zu feuerfesten Steinen darauf zu sehen ist, dass dieselben möglichst frei von Eisenoxyden sind, da durch dieselben die Feuerbeständig-

1) J. 1881. 502; 1884. 684; Dingl. polyt. Journ. 238. 345.

keit vermindert wird, ohne gleichzeitig die Haltbarkeit der Steine in trockener Luft zu vermehren. Kieselsäure, Phosphorsäure und die Oxyde des Mangans wirken nicht so zerstörend auf die basischen Steine wie die des Eisens.

Man fertigt aus der Masse für feuerfeste Steine nicht nur Steine, sondern auch Futter für Oefen in Kreissegmenten, Platten, Kapseln für Porzellan und Steingut, Muffeln für das Einbrennen von Porzellanfarben, Beschläge in Fabriköfen, Gefässe und Apparate für chemische Fabriken, Färbereien und Papierfabriken (Condensations- und Chlorentwickelungsgefässe, Decantirtöpfe, Schalen, Entwässerungsplatten, Hähne u. s. w.), Gasretorten u. dgl. Einige Analysen von feuerfesten Steinen ergaben:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	63,09	88,1	88,43	69,3	77,6
Thonerde	29,09	4,5	6,90	29,5	19,0
Kalk	0,42	1,2	3,40	—	—
Magnesia	0,66	—	—	—	2,8
Eisenoxyd	2,88	6,1	1,50	2,0	0,3
Kali	1,92	—	—	—	—
Natron	0,31	—	—	—	—
Titansäure	2,21	—	—	—	—
	100,00	100,0	100,00	100,0	100,0

1. Thon von Dowlais, 2. Steine aus den Kupferschmelzöfen in Wales, 3. in Pembroke, 4. zu Hohöfen, 5. zu Flammenöfen. Die Dinasteine oder Quarzziegel *(Dina-Bricks)*, die man aus England (das Material ist von dem Dinafelsen im Vale of Neath in Glamorganshire) bezieht, aber auch in Deutschland von vortrefflicher Qualität herstellt, bestehen aus fast reinem Quarzsand und 1 Proc. Kalk, gehören mithin nicht in die Abtheilung der feuerfesten Thonwaaren. Sie vertragen die höchsten bei metallurgischen Arbeiten vorkommenden Temperaturen, ohne zu schmelzen oder auch nur stark zu schwinden, und bilden deshalb ein unschätzbares Material für Stahlöfen, Schweissöfen, alle Arten von Flammenöfen, Glasöfen, Porzellanöfen u. s. w. Aehnlich den Dinasteinen ist der Ganister, ein dichtes kieseliges Gestein, der im gemahlenen Zustande und mit Thon versetzt, zum Auskleiden der Bessemerbirnen, der Puddelöfen u. s. w. Verwendung findet.

Erdbasische feuerfeste Materialien.

Wasum zeigte, dass sich aus Dolomit wie aus Kalkstein und in Weissglühhitze gebrannte Magnesia ohne Anwendung eines Bindemittels gute Steine herstellen lassen, während dieses mit Magnesit nicht der Fall ist. Schönere Steine erhält man durch Zusatz von Thon bis zu 5 Proc., ohne dadurch die Feuerbeständigkeit der Ziegel wesentlich zu beeinträchtigen. Von ganz bedeutendem Einflusse auf die Haltbarkeit der Steine ist die Temperatur, in der dieselben gebrannt werden. Je höher die Temperatur bei dem Brennen der Steine war, desto grösser ist die Haltbarkeit derselben. Bei der Construction der Oefen zum Brennen der Steine ist es von Wichtigkeit, die Zugkanäle derartig anzulegen, dass in dem Ofen überall eine gleiche Temperatur herrscht. Dolomit-, Kalk- und Magnesitsteine, wenn sie nicht zu sehr durch solche Stoffe verunreinigt sind, welche die Schmelzbarkeit befördern, schrumpfen beim Brennen in höchster Weissglut um etwa 24 Proc.; Steine, welche aus stark gebrannter Magnesia hergestellt sind, schrumpfen nur um etwa 4 Proc. Alle Stoffe, welche die Feuerbeständigkeit der basischen Steine verringern, vermehren das Schrumpfen derselben. Kalk- und Dolomitziegel werden von den bei den Eisenhüttenprocessen sich bildenden Schlacken gleich stark angegriffen, während Magnesiaziegel wesentlich widerstandsfähiger gegen dieselben sind, als die beiden anderen. Das beste Material für basische Steine ist die in höchster Weissglut gebrannte Magnesia. Die daraus hergestellten Steine zeichnen sich durch die grosse Haltbarkeit in trockener sowie in feuchter Luft, durch die grössere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der Schlacken in hoher Temperatur, und das geringe Schrumpfmaass beim Brennen vortheilhaft gegen die aus Kalk oder Dolomit hergestellten Steine aus.

Thonröhren.

Die Thonröhren dienen theils als Wasserleitungsröhren, theils zur Anlage unterirdischer Wasserabzüge auf nassen Grundstücken (die sogenannten Drains, drains, *under*

drains). Die in letzter Hinsicht angewendeten Röhren heissen Drainröhren (tuyaux de drainage, *drains-tiles*). Die Herstellung der Röhren geschieht auf den Drainröhrenpressen. Wird Thonbrei aus einem damit gefüllten Behälter, mittels eines Stempels, durch eine kreisrunde Oeffnung herausgepresst, in deren Mittelpunkt concentrisch ein etwas kleinerer Pfropf feststehend angebracht ist, so erhält, dem ringförmigen Durchgangsraume entsprechend, der hervortretende Thonkörper die Gestalt einer Röhre.

Schmelztiegel. Von den Schmelztiegeln verlangt man, dass sie einer hohen Temperatur ohne Schmelzung oder Sinterung widerstehen; schroffe Temperaturwechsel aushalten, ohne zu reissen; und der Einwirkung der Asche und in gewissen Fällen auch Substanzen widerstehen, welche als Flussmittel wirken, z. B. Bleiglätte u. dergl. Sie sind, wenn man von den Tiegeln aus Eisen und Platin absieht, meist aus Thon und Graphit, zuweilen aus Kohle, Speckstein, Thonerde u. s. w. Unter ihnen sind die bekanntesten die hessischen, die Chamottetiegel, die Graphittiegel. Die hessischen oder Grossalmeroder Tiegel werden aus 1 Th. Thon (von 71 Th. Kieselerde, 25 Th. Thonerde und 4 Th. Eisenoxyd) und $^1/_3$ bis $^1/_2$ des Gewichtes Quarzsand angefertigt. Sie sind feuerfest, vertragen ohne zu bersten schnellen Temperaturwechsel und sind zuweilen bei chemischen Operationen anwendbar; zu manchen aber sind sie zu porös und ihr Korn zu grob. Wegen ihres grossen Kieselgehaltes werden dieselben auch von Alkalien, Bleioxyd und dergl. durchlöchert. Auch eignen sie sich wegen ihres groben Kornes nicht zu Operationen, wo wie z. B. bei dem Schmelzen edler Metalle die Produkte sorgfältig gesammelt werden müssen. Die Chamottetiegel bestehen aus Thon, der mit Quarzsand, Chamotte und dergl. versetzt ist. Die Graphittiegel, Ipser oder Passauer Tiegel, werden in Nürnberg, in Hafnerzell und Oberzell bei Passau, zu Achenrain in Tyrol und in der *J. Dixon Crucible Company* in Jersey City (N. J.) aus 1 Th. feuerbeständigem Thone und 3 bis 4 Th. natürlichem Graphit angefertigt. In der englischen *Patent Plumbago Crucible-Company* zu Battersea bei London, so wie in den Nürnberger und Dresdner Fabriken wendet man Ceylongraphit und feuerfesten Thon, in der amerikanischen Fabrik Graphit aus den Gruben von Ticonderoga (N. Y.) an. Die Graphittiegel vertragen den grössten Temperaturwechsel und schwinden höchst selten. Die englischen Tiegel werden in Stourbridge aus 2 Th. Thon und 1 Th. Koks angefertigt. Tiegel, welche in ihrer Masse Kohle enthalten, wirken reducirend auf die darin zu behandelnden Oxyde, sie werden daher vorzugsweise zu Metallschmelzungen angewendet. In neuerer Zeit wendet man zum Schmelzen der Metalle auch nicht selten (wie beim Schmelzen und Feinen des Platins nach Deville's Methode) Kalk- und Kreidetiegel, oder auch Magnesiatiegel an. Letztere aus Magnesia durch Drücken in eine Form dargestellt, sind sehr dauerhaft und unschmelzbar. Gaudin empfiehlt zu gleichem Zwecke Tiegel aus einem Gemenge von Thonerde und Magnesia, die man mit dem Namen Spinelltiegel bezeichnen könnte. Sehr beachtenswerth erscheinen auch die von Andouin aus Bauxit dargestellten Bauxittiegel und die zum Schmelzen von Stahl in neuerer Zeit angewendeten Tiegel aus Gaize, einer sehr kieselsäurereichen Felsart, welche sich unter der Kreide in den Ardennen findet.

Kalk und Kalkbrennen.

Vom Kalk. Das zur Herstellung von gebranntem Kalk (Calciumoxyd, CaO) dienende Gestein gehört als Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk, $CaCO_3$) zu den in der Natur am häufigsten vorkommenden Stoffen. Dieser findet sich in allen drei Naturreichen, macht einen Bestandtheil der Knochen der Wirbelthiere aus, bildet ferner die Hauptmasse der Schalen der Mollusken (Austern, Muscheln), Strahlthiere und den kalkigen Ueberzug vieler Wassergewächse, z. B. der aus der Gattung Chara. In der grössten Menge kommt das Calciumcarbonat jedoch im Mineralreiche als körniger Kalk (Urkalk), Marmor, Kalkspath, Arragonit, Kreide und Kalkstein (und zwar als Kalkstein in Form von Uebergangskalk, Zechstein, Muschelkalk, Liaskalk, Jurakalk, Plänerkalk, Süsswasserkalk u. s. w.) vor. Technische Anwendung finden im unveränderten Zustande von diesen Mineralien der Marmor zu Sculpturen und in den Fabriken künstlicher Mineralwässer zum Entwickeln von Kohlensäure, der Kalkspath zum Ausbringen der Metalle aus ihren Erzen auf Schmelzhütten, der Doppelspath zu gewissen optischen Instrumenten, die Kreide als Farbe- und Schreibmaterial, in der Soda- und Glasfabrikation, zur Darstellung von hydraulischem Mörtel und als Bau- und Pflaster-

material. Der dichte Kalkstein ist häufig mit Magnesiumcarbonat, Thon, Eisen- und anderen Metalloxyden gemischt und deshalb sehr verschieden gefärbt. Der lithographische Stein ist ein gelblichweisser, schiefriger Kalkstein, der zu Solenhofen und Pappenheim im Jura in Bayern vorkommt, und wie es schon sein Name andeutet, zur Lithographie angewendet wird. Ein mit organischen Substanzen — wahrscheinlich Rückständen zerstörter thierischer Organe — gemengter Kalk ist der Stinkstein (z. B. Katzenstein zu Osterode a. H.), der beim Reiben oder Schlagen einen bituminösen Geruch entwickelt. Die Kreide oder erdiges Calciumcarbonat bildet ausgedehnte, mächtige Lager im nördlichen Deutschland, in England, Dänemark und Frankreich. Ehrenberg hat nachgewiesen, dass die Kreide aus kalkigen Infusorienpanzern besteht. Hierher gehört ferner der Mergelkalkstein, welcher sich durch seinen Gehalt an Thon auszeichnet.

Eigenschaften.

Das Calciumcarbonat, gleichviel in welcher Form, ist im reinen Wasser sehr schwer, leicht im kohlensäurehaltigen löslich, indem sich Calciumbicarbonat bildet. Wenn diese Lösung durch Verdunsten die Hälfte ihrer Kohlensäure verliert, so setzt sich das nun unlöslich gewordene Calciumcarbonat wieder ab und erhält verschiedene Namen. Das sich absetzende Carbonat erscheint häufig in den sogenannten Tropfsteinhöhlen in krystallinischen Zapfen (Stalactiten und Stalagmiten). Kalksinter wird der krystallinisch blättrige Ueberzug genannt, der als kalkige Incrustation vorkommende Kalktuff. Wird Calciumcarbonat in einer verschlossenen Porzellanröhre heftig und anhaltend erhitzt, so schmilzt dasselbe und erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse von unverändertem Carbonat. Erhitzt man aber Calciumcarbonat bei nicht abgeschlossener Luft, so wird die Kohlensäure entfernt und es bleibt Aetzkalk (CaO) oder gebrannter Kalk zurück. 100 Th. Calciumcarbonat geben 56 Th. gebrannten Kalk. Der gebrannte Kalk ist diejenige Form, unter welcher der Kalk zu den meisten gewerblichen Zwecken Verwendung findet.

Brennen des Kalkes.

Das Kalkbrennen in Meilern geschieht auf die Weise, dass man die Kalksteine, ohne sie vorher in kleinere Stücke zu zerschlagen, in Haufen schichtet und dieselben ähnlich wie bei der Meilerverkohlung des Holzes behandelt. Der Meiler wird mit Erde oder Rasen bedeckt und das Feuer so geleitet, dass die grossen Kalkstücke auch im Innern gehörig gebrannt sind. Behufs der Regulirung des Luftzuges, des Anzündens, des Bewerfens, des Schürens, des Zubrennens und Abkühlens verfährt man genau auf dieselbe Weise wie bei der Meilerverkohlung. Ein derartiger Meiler ist 4,5 Meter hoch, fasst 52,5 Kubikmeter Steine und liefert 35,5 Kubikmeter Kalk, so wie 2,6 Kubikmeter Kalkstaub.

In den Feldöfen, den Meilern ähnlich, stellt man die grössern Stücke des zu brennenden Kalkes so zusammen, dass sie eine Zündgasse bilden und schüttet die kleinen Stücke auf die grössern. Es ist leicht einzusehen, dass das Brennen des Kalkes in Meilern und in Feldöfen nur in den wenigsten Fällen Anwendung finden kann. Man bedient sich daher zum Brennen des Kalkes fast überall besonders zu diesem Zwecke construirter Oefen, Kalköfen.

Die Oefen mit unterbrochenem Brande lässt man nach beendigtem Brennen erkalten, um den Kalk auszuziehen, in den continuirlichen Ofen geht das Brennen ununterbrochen fort, da die Construction des Ofens ein Ausziehen des gebrannten oder garen Kalkes und ein fortwährendes Nachfüllen von frischem Kalke gestattet. Die continuirlichen Oefen zerfallen wieder in solche, in welchen Brennmaterial und Kalkstein gemischt, und in solche, in welchen diese Materialien geschieden sind.

Periodische Kalköfen.

Die Oefen mit unterbrochenem Brande haben entweder einen Rost, in der älteren Form sind sie aber nicht mit einem solchen versehen. Fig. 233 und 234 (S. 486) zeigen zwei periodische Kalköfen ohne Rost von der gewöhnlichsten Construction. Man baut sie entweder in einen Hügelabhang oder am zweckmässigsten in den Abhang des Kalksteinbruches selbst hinein. In der Regel baut man mehrere Oefen neben einander, so dass eine Mauer zweien Oefen gemeinschaftlich ist. Soll in dem Ofen Kalk gebrannt werden, so baut man aus den grössten Kalksteinen, die zu diesem Zwecke ausgesucht werden, ein spitzbogenartiges Gewölbe von 1,3 bis 1,6 Meter Höhe; dieses Gewölbe dient als Feuerraum, auf welchen man durch die Gicht die übrigen Kalksteine schüttet und dadurch den Schacht anfüllt. Durch die Heizöffnung wird nun mit einem leicht entzündlichen Brennmaterial der Ofen allmählich angewärmt und ein dumpfes Rauchfeuer unterhalten. Durch diese „Räucherung" bezweckt man die allmähliche Erwärmung der Steine, wodurch dem Zerbersten der grossen, das Gewölbe bildenden Steine und dem Herabsinken der ganzen, den Schacht erfüllenden Steinmasse vorgebeugt wird. Allmählich wird das Feuer verstärkt, die berussten Steine nehmen nach und nach eine hellere Farbe an und

die aus der Gicht herausbrennenden Flammen werden russfrei und hell. Sobald der Kalkstein unter der Decke als eine weissglühende, lockere Masse erscheint und der Inhalt des Ofens etwa um $^1/_6$ zusammengesunken ist, sieht man das Brennen als beendigt an, worauf der Kalk aus dem

Fig. 233.

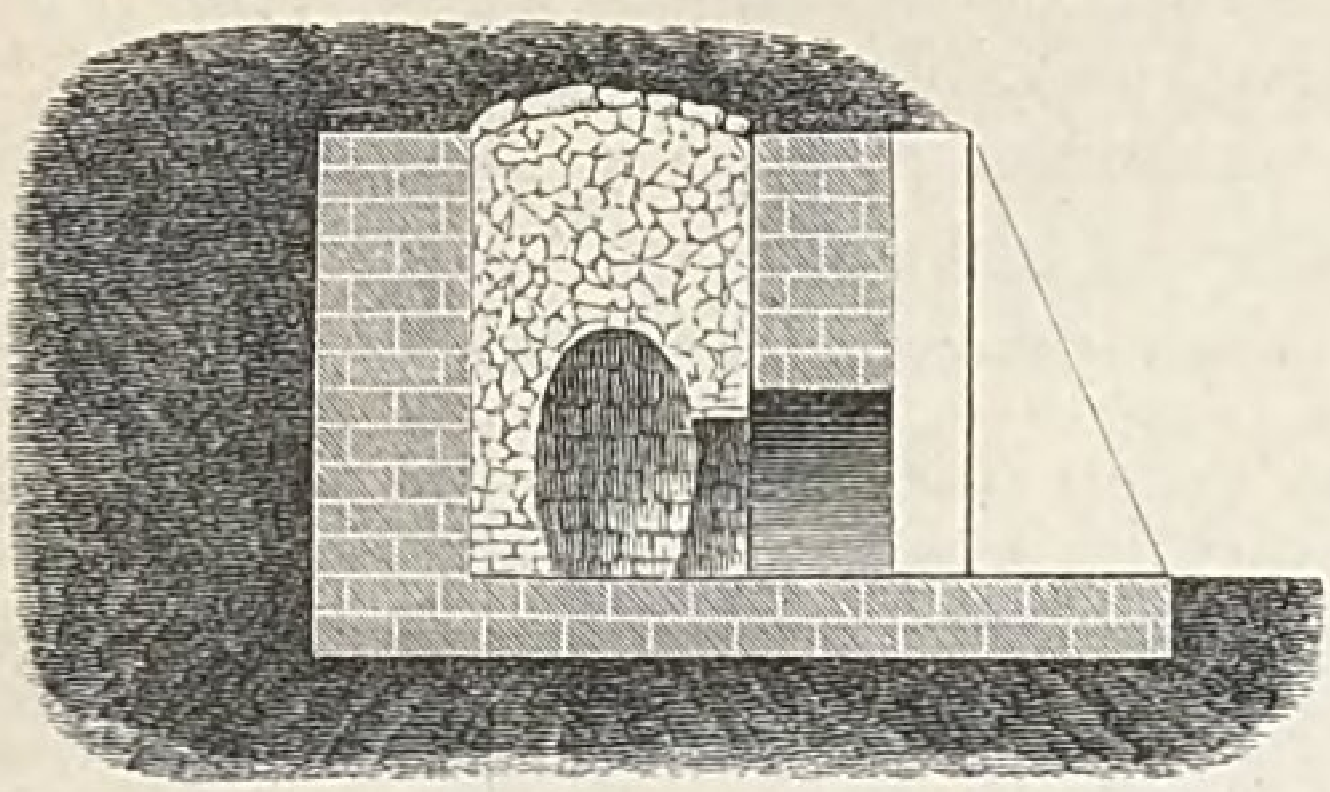
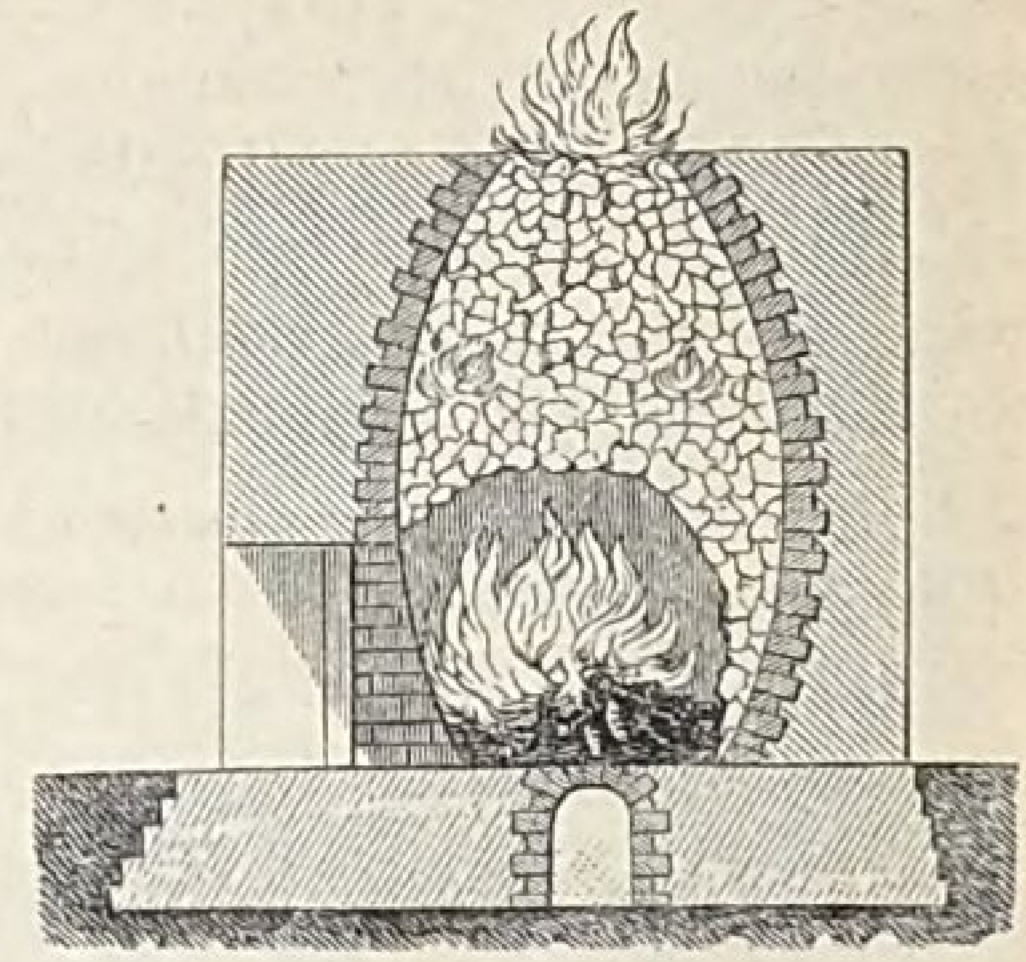


Fig. 234.

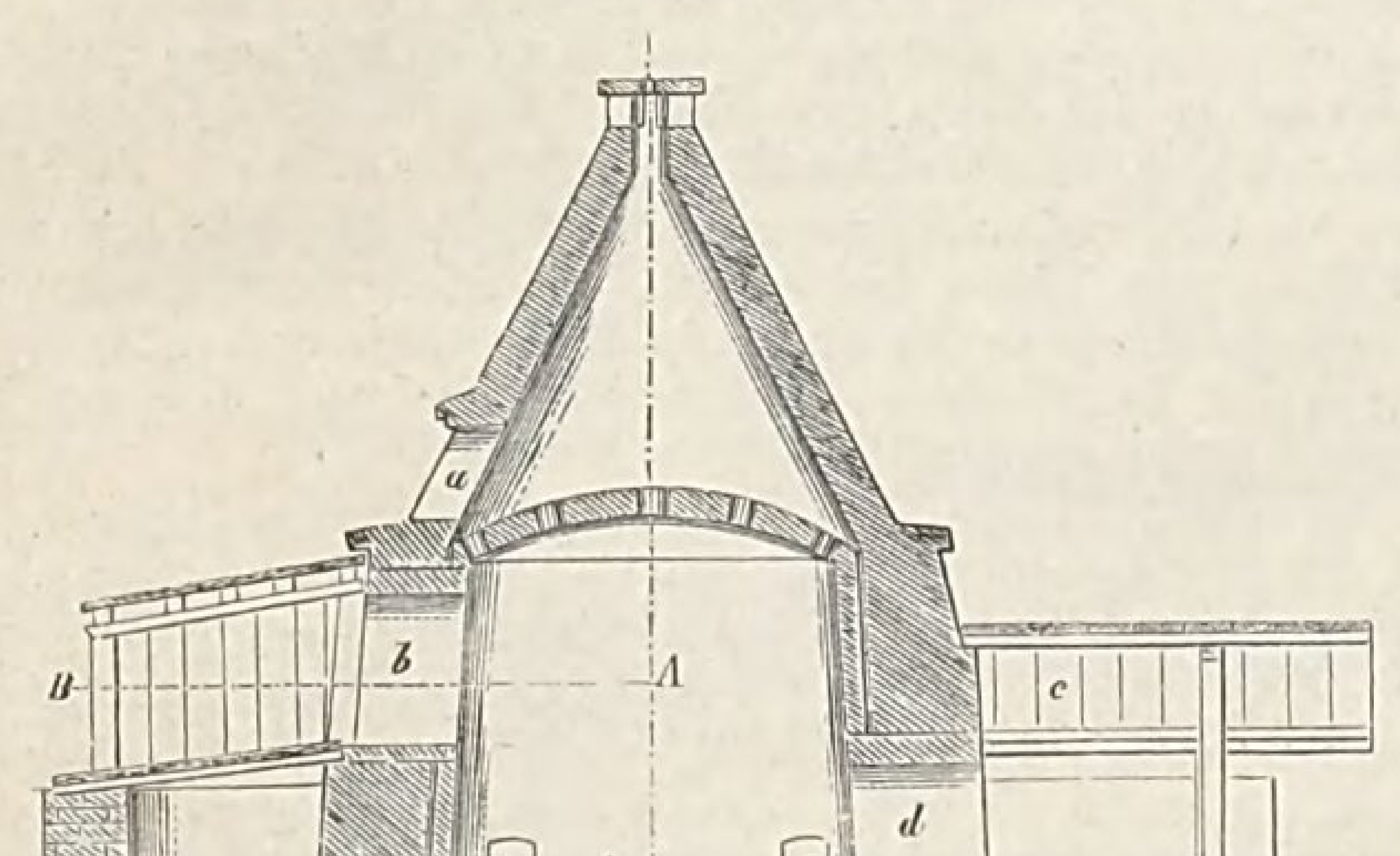


Ofen entfernt und ein neuer Brand begonnen wird. Ein Brand dauert in der Regel 36 bis 48 Stunden.

Dass periodische Kalköfen mit Rost, wegen der rascher und vollständiger erfolgenden Verbrennung des Brennmaterials den Vorzug vor solchen ohne Rost verdienen, bedarf keines Beweises. Die Kalköfen mit unterbrochenem Gange leiden zuweilen an dem grossen Uebelstande der Ungleichheit des Garbrennens und durchweg an der grossen Verschwendung von Brennmaterial.

Einer der zweckmässigsten Oefen der Art ist ein periodischer Kalkofen, wie er bei Hannover gebräuchlich ist. Fig. 235 zeigt den Durchschnitt. Fig. 236 den Grundriss, Fig. 237 den unteren Raum des Ofens im Durchschnitte. Zum Brennen des Kalkes dient der untere, oben überwölbte Raum von unten 4 Meter, oben 3,12 Meter Durchmesser und 4 Meter Höhe. Er enthält unten 4 Schürlöcher *e* mit Rosten für das Brennmaterial, wie solche die Fig. 236 veranschaulicht. Der Zugang *B* zum Einbringen des rohen Kalksteins wird während des Brennens zugemauert; die Thür *d* zum Ausfahren des gebrannten Kalkes bleibt während des Brandes vermauert; *o* ist eine Bedachung über dem Eingang zu dem bedachten kreisförmigen Raum um den Ofen, also zu den Schürlöchern und der Thür *d*. *a* ein Zugang zu dem obern Mantel über dem Ofen, und zu den Abzügen in dem Gewölbe des Ofens. Dieser Zugang ist nöthig, um das Austreten der Flamme aus den einzelnen Gewölböffnungen beobachten, und je nach Erforderniss einzelne derselben durch aufgelegte Steine verschliessen und dadurch die Glut mehr nach anderen Punkten des Ofens hinleiten zu können. Aus Fig. 237 erkennt man ohne weitere Beschreibung die Art, wie der Kalkstein eingesetzt wird, so dass bei jeder der Feuerungen ein zur besseren Vertheilung der Flamme dienendes Gewölbe entsteht. In der Mitte wird ein Stück Holz eingesetzt, durch dessen Verbrennung nachher eine ebenfalls zur besseren Vertheilung der Flamme dienende cylindrische Höhlung entsteht. Während der ersten 6 Stunden feuert man schwach, dann aber schreitet man zu scharfem Feuer, bis die gelbe Kalkflamme aus den Gewölböffnungen herausschlägt und eine klare Glut im Ofen sichtbar ist.

Fig. 235.



Continuirliche Kalköfen.

Die Formen der Kalköfen mit ununterbrochenem Brande sind ausserordentlich verschieden. Man unterscheidet besonders zwei Arten. Bei der *einen* Art gibt man den Kalkstein schichtenweise mit dem Brennmaterial (Torf, Braunkohle, Steinkohle) durch die Gicht auf und entfernt den gebrannten Kalk von Zeit zu Zeit unten, bei einer *andern* Art ist die Feuerung in einer gewissen Höhe über und zwar ausserhalb der Sohle eines Schachtes, so dass der Kalkstein in dem Ofen mit dem Brennmaterial nicht in Berührung tritt, sondern nur durch dessen Flamme erhitzt wird. Sobald durch die an der Ofensohle befindliche Abzugsöffnung der Kalk herausgezogen wird, so sinkt der oberhalb der Feuerungen vorhandene Kalk nach, und es wird durch die Gicht wieder frischer Kalkstein eingetragen.

Einen Ofen mit ununterbrochenem Brande wendete man in Rüdersdorf bei Berlin an (Fig. 238), wo Muschelkalkstein zum Brennen verwendet wird. Der Schacht des Kalkofens besteht aus der aus feuerfesten Steinen aufgeführten Futtermauer *d* und der Rauhmauer *e*, welche

Fig. 236.

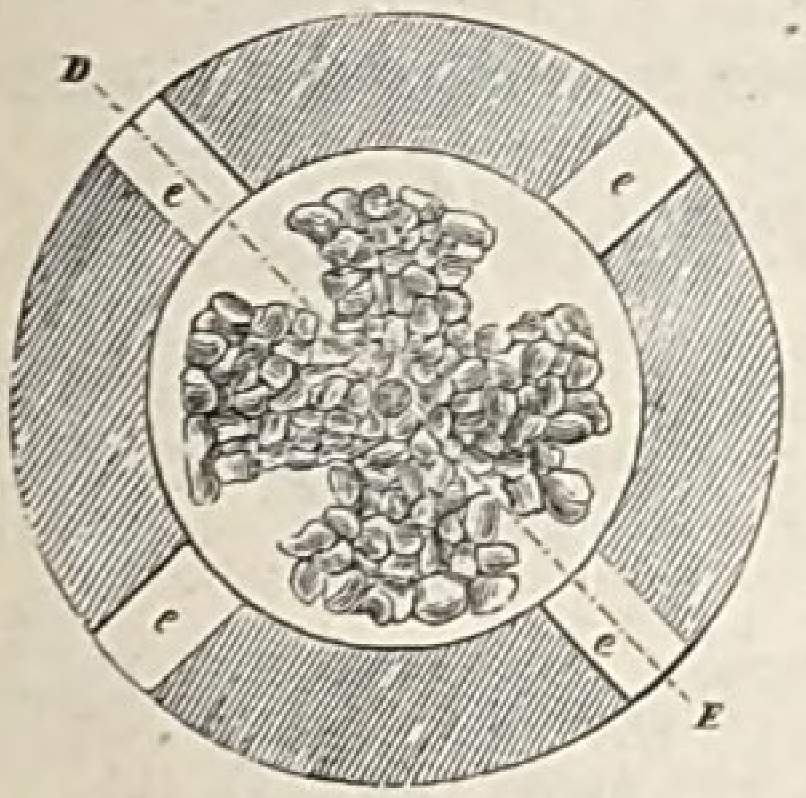


Fig. 237.

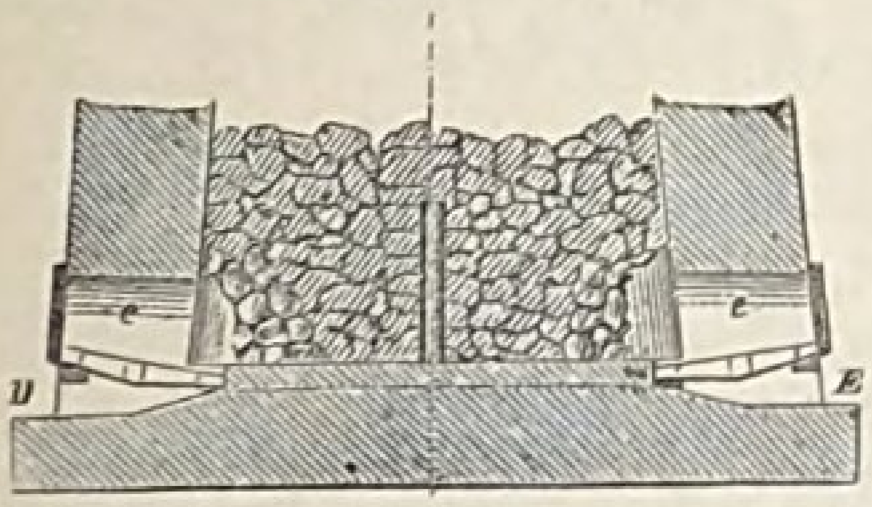
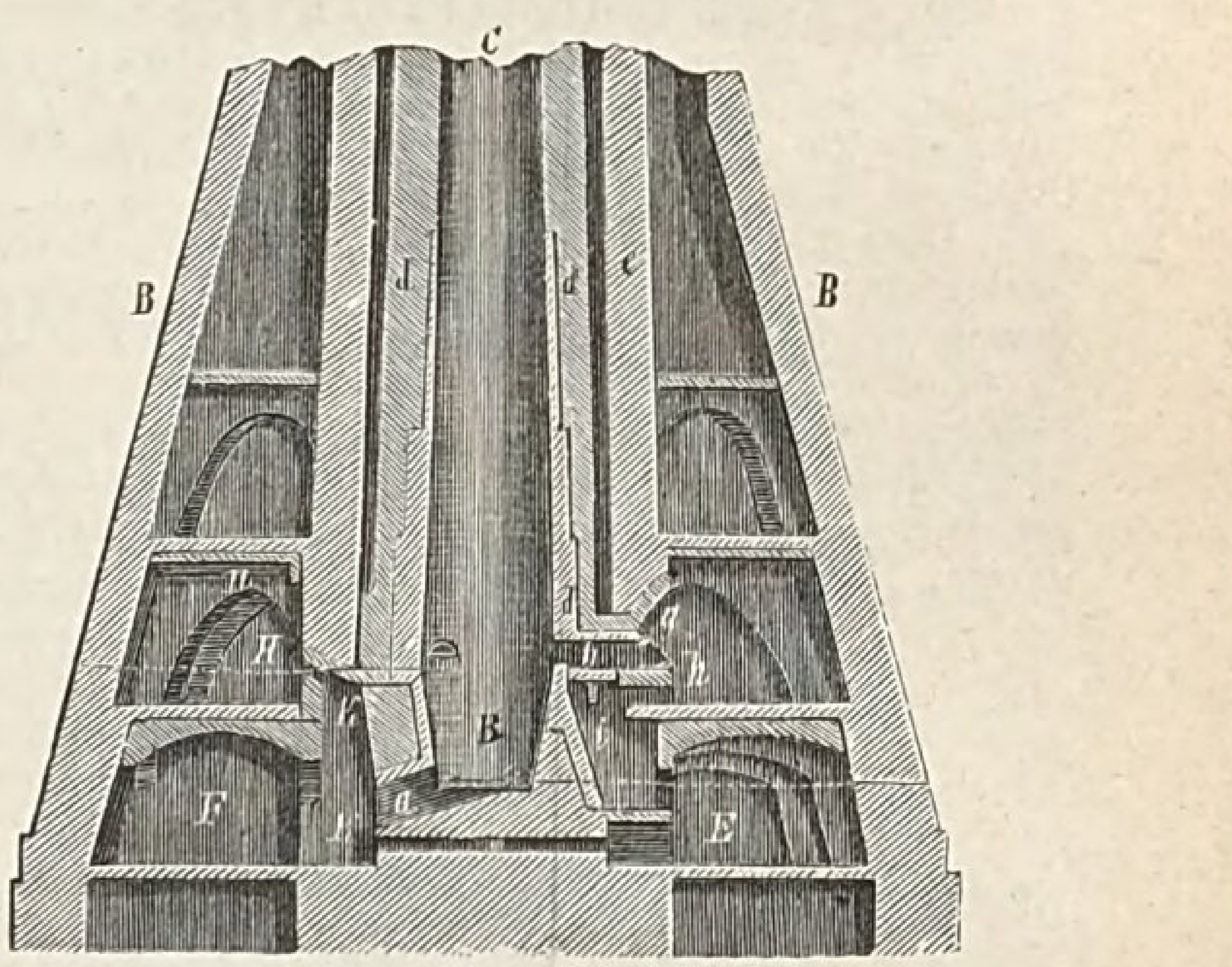


Fig. 238.



durch die Füllung eines mit Asche, Bauschutt u. s. w. angefüllten Raumes getrennt sind. Diese Füllung soll auf der einen Seite die Wärme besser zusammenhalten, auf der andern Seite die Ausdehnung des Futters durch die Wärme ausgleichen. Die äussere Mauer *B* bildet nur die zum Holztrocknen, zum Aufbewahren des Kalkes, zum Aufenthalt der Arbeiter u. s. w. dienenden Gallerien *H F* u. s. w. Während des Ganges des Kalkofens ist der untere Raum *B* des Schachtes mit gargebranntem Kalke angefüllt, welcher durch die vier Zugöffnungen *a* an der Schachtsohle von Zeit zu Zeit gezogen wird. Um dies zu erleichtern, wird die Schachtsohle durch eine gebogene Fläche gebildet, deren abhängige Seiten die Kalkstücke nach den Zugöffnungen hinleiten. Der Schacht hat ungefähr eine Höhe von 14 Meter. Etwa in einer Höhe von 4 Meter über der Schachtsohle befinden sich die Feuerungen *h* für Torf oder Holz, welche zu drei oder fünf um den Ofen herum angebracht und mit Aschenfall *i* und Rost versehen sind. In dem grösseren Aschenbehälter *E* wird die Asche aus *i* von Zeit zu Zeit geschafft. Die Flamme gelangt durch den Fuchs *b* in den Schacht. Der von den Ziehöffnungen in die Höhe gehende Kanal *k* führt in das Gewölbe *H*; er hat die Bestimmung, den Arbeiter vor der Hitze zu schützen, indem die erhitzte Luft sofort nach *H* geleitet wird. Die Kalköfen erhalten ihren Namen nach der Anzahl der Feuerungen, als drei-, vier- und fünfschürige Oefen.

Soll der Ofen in Gang gebracht werden, so nimmt man vor der Hand auf die seitlichen Feuerungen keine Rücksicht, sondern bringt Holz in den Schacht und füllt ihn dann mit Kalkstein bis zum Fuchse *b*. Nachdem das Holz verbrannt ist, hat der Ofen die zur Herstellung eines guten Zuges erforderliche Erwärmung angenommen, man füllt ihn nun mit Kalkstein und bringt auf die Roste der Feuerungen Torf. Durch die Flamme der Feuerungen, welche durch

die Füchse *b* in den Ofen zieht, findet das Brennen des Kalksteines in dem Schachte statt, welcher bis oben hinauf damit gefüllt ist, sodass sogar auf die Gicht noch ein etwa 1,3 Meter hoher Kegel von Kalksteinen aufgesetzt ist. Ist der obere Kalk gargebrannt, so wird der unter den Feuerungen befindliche gezogen, der obere sinkt nach, es wird ein neuer Kegel von Kalksteinen auf die Gicht gebracht und das Brennen des Kalksteins wird so lange fortgesetzt, als der Ofen aushält. — Auch der Ringofen (S. 474) wird vielfach zum Kalkbrennen gebraucht.

Gegenwärtig wendet man in Rüdersdorf, in Hartmannshof in Bayern u. s. w. die Gasfeuerung zum Kalkbrennen[1]) an.

Eigenschaften des gebrannten Kalkes. Die Nebenbestandtheile des rohen Kalksteins sind auf die Eigenschaften des gebrannten Kalkes von grossem Einflusse. War der angewendete Kalkstein ziemlich reines Calciumcarbonat, so erhitzt er sich beim Uebergiessen mit Wasser bedeutend und bildet damit einen fetten Brei. Solchen Kalkstein nennt man fetten Kalk. In dem Grade aber, als sich der Kalkstein in seiner Zusammensetzung dem Dolomit ($CaCO_3 + MgCO_3$) nähert und magnesiahaltig wird, wird der nach dem Uebergiessen mit Wasser entstehende Brei kürzer; einen solchen magnesiahaltigen Kalk nennt man magern Kalk. Bei einem Magnesiagehalt von 10 Proc. ist das Magerwerden schon deutlich zu bemerken, bei 25 bis 30 Proc. ist der Kalk bereits unbrauchbar. Der Kalk ist, so wie er aus dem Kalkofen kommt, nicht gleichmässig gar gebrannt, einzelne Stücke wurden zu wenig erhitzt und hatten in der Mitte noch einen Kern von rohem Kalkstein, andere Stücke haben dagegen eine zu starke Erhitzung erlitten und heissen dann todtgebrannt. Das Todtbrennen des Kalkes liegt entweder daran, dass durch zu kurze und plötzliche Hitze halbkohlensaures Calcium ($CaCO_3 + CaH_2O_2$) oder halbgebrannter Kalk gebildet worden ist, welcher nach der Meinung der Kalkbrenner nicht mehr gar gebrannt werden kann (die künstlich dargestellte Verbindung verliert beim stärkeren Glühen alle Kohlensäure), oder wohl richtiger, dass durch zu hohe Temperatur die nie in den Kalksteinen fehlende Kieselsäure und Thonerde mit dem Kalk auf der Oberfläche zusammengesintert sind. Die Asche des Brennmaterials ist auch zuweilen die Ursache des Todtbrennens des Kalksteins. Durch das angehende Zusammensintern wird verhindert, dass der gebrannte Kalk mit Wasser einen Brei bildet.

Löschen des Kalkes. Wird gebrannter Kalk mit Wasser übergossen, so nehmen 100 Th. Kalk ungefähr 32 Th. Wasser auf. Der Kalk erhitzt sich dabei bis auf 150° und zerfällt endlich zu einem vollkommen weissen Pulver (Mehlkalk, Kalkhydrat, Kalkpulver), welches ein dreimal grösseres Volumen einnimmt als der Kalkstein vorher. Für technische Zwecke wendet man aber weit mehr Wasser an, als zur Bildung des Mehlkalkes erforderlich wäre. Die Ueberführung des gebrannten Kalkes durch Wasser in eine breiartige Masse heisst das Löschen des Kalkes. Der gelöschte Kalk ist Calciumhydrat $Ca(OH)_2$. Bei dem Löschen des Kalkes ist es wesentlich, die möglichst grosse Vertheilung und Volumenvergrösserung zu erzielen. Wird der gebrannte Kalk nur mit so viel Wasser befeuchtet, als er bedarf, um in Hydrat überzugehen, so zerfällt er unter Freiwerden von Wärme zu einem feinen Pulver, welches sich scharf anfühlt. Nimmt man noch weniger Wasser, so erhält man ein sandiges Pulver, welches mit Wasser einen schlechten Kalkbrei gibt. Es ist deshalb nicht vortheilhaft, den gebrannten Kalk in einem Korbe auf kurze Zeit in Wasser unterzutauchen, so dass er sich zu Pulver löscht, und dann mit Wasser zu einem Brei anzurühren; er vergrössert dabei sein Volumen nicht bedeutend, er wächst oder gedeiht schlecht. Nachdem der Kalk mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser gelöscht worden ist, verdünnt man ihn mit einer gleichen Menge Wasser, und sumpft ihn ein, d. h. man lässt ihn in die Kalkgrube ablaufen, deren Wände genügend porös sein müssen, um ein schnelles Durchsickern des überschüssig zugesetzten Wassers zu gestatten. Das Einsumpfen bietet mehrere Vortheile, einmal wird der Kalkbrei mit der Zeit noch fetter und speckiger, indem die in dem frisch gelöschten Kalke immer noch sich findenden unaufgeschlossenen Theile durch die Einwirkung des Wassers mit der Zeit sich zertheilen, das andere Mal kann man den Kalkbrei längere Zeit in diesen Gruben aufbewahren, ohne dass Bildung von Calciumcarbonat eintritt. Das Einsumpfen hat aber noch einen weiteren Nutzen: indem nämlich durch das in den Boden abziehende Wasser ein Auslaugen des Kalkes stattfindet, werden die Salze der Alkalien, die immer in kleiner Menge in den Kalksteinen vorkommen, entfernt und dadurch ein Auswittern derselben aus den später damit aufgeführten Mauern verhütet.

Der gelöschte Kalk hält das Wasser mit solcher Hartnäckigkeit zurück, dass bei 250 bis 300° noch kein Gewichtsverlust stattfindet. In Wasser fein zertheiltes Calciumhydrat bildet den Kalkbrei, welcher mit Wasser verdünnt die Kalkmilch liefert. Letztere gibt durch Filtriren das Kalkwasser, eine gesättigte Lösung von Kalk in Wasser, welche auf 760 Th. 1 Th. Kalk (CaO) enthält. An der Luft absorbirt der gebrannte Kalk Wasser und Kohlensäure, zerfällt dabei zu einem feinen weissen Pulver, gibt jedoch das anfangs aufgenommene Wasser unter Aus-

1) Vergl. J. 1876. 176; 1878. 716.

tausch gegen Kohlensäure wieder ab und hinterlässt endlich neutrales Calciumcarbonat. Deshalb pflegt man gelöschten Kalk, wenn derselbe in grösseren Mengen vorräthig gehalten werden muss, vor der Luft geschützt in Gruben aufzubewahren.

Anwendung des Kalkes. Die Anwendung des gebrannten Kalkes ist eine überaus mannigfache und gründet sich in allen Fällen darauf, dass der Kalk eine starke Base ist, welche überall und wohlfeil erhalten werden kann und durch einfaches Begiessen mit Wasser in denjenigen Zustand der Zertheilung übergeht, in welchem meist der Kalk in der Technik Anwendung findet. Seiner grossen Verwandtschaft zur Kohlensäure wegen wird er zur Darstellung des Aetzkalis und Aetznatrons aus den kohlensauren Alkalien verwendet. Der gelöschte Kalk dient ferner zur Darstellung des Ammoniaks aus dem Salmiak und der Ammoniakregeneration aus den Salmiaklaugen der Ammoniaksodafabrikation, zur Fabrikation des Chlorkalkes, zum Ausfällen der Magnesia aus der Mutterlauge der Salinen, zum Reinigen des Leuchtgases von Kohlensäure und theilweise auch von Schwefelwasserstoffgas, zum Einkalken des Getreides vor dem Säen, zur Raffination des Zuckers und zur Gewinnung des Zuckers aus dem Rübensafte, in der Verarbeitung der Melasse, in der Sodafabrikation nach Leblanc's Verfahren, in der Gerberei zum Enthaaren und Vorbereiten der Häute, in der Bleicherei zum Bäuchen der Baumwollgewebe, zum Reinigen des Speisewassers für Dampfkessel, in der Färberei zur Bereitung der Indigküpen, als Zusatz zum Glase, in der Fabrikation der Stearin- und Palmitinkerzen, zur Fabrikation von Alaun und Aluminiumsulfat aus Kryolith, als Polirmittel und bei der Ausbringung der Metalle als schlackebildender Zusatz. Die Eigenschaft des Kalkes, vor dem Knallgasgebläse ausserordentlich lebhaft zu leuchten, benutzt man als Signallicht auf Leuchtthürmen u. dgl. Die wichtigste Anwendung des Kalkes ist aber die zur Bereitung von Mörtel.

Mörtel und Cement.

Mörtel. Unter Mörtel (Speise) versteht man mit Sand oder mit einem sandartigen Zusatze gemengten Kalkbrei, welcher theils zur Vereinigung von Bausteinen, theils als Abputz dient. Der gewöhnliche Mörtel heisst Luftmörtel, der unter Wasser erhärtende und daher zu Wasserbauten sich eignende Mörtel wird hydraulischer Mörtel oder Wassermörtel genannt.

Luftmörtel.

Luftmörtel. Bleibt gelöschter Kalk an der Luft sich selbst überlassen, so trocknet er nach und nach unter Wasserabgabe und Kohlensäureaufnahme aus, wobei er stark schwindet und viele Risse bekommt. Wird hierbei die Luft abgehalten und zugleich ein angemessener Druck angewandt, so erlangt das Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) nach dem Trocknen Marmorhärte. Das Kalkhydrat wäre demnach schon für sich geeignet, die Bausteine zu verbinden, wenn sie ebene Flächen hätten. Da die Bausteine aber auf ihrer Oberfläche sehr grosse Unebenheiten haben, welche zum Verschwinden gebracht werden müssen, so wären dicke Lagen von Kalkbrei anzubringen, die beim Austrocknen schwinden und Risse und Klüfte bekommen würden. Um Letzterem vorzubeugen, um ferner den Verbrauch an Kalk zu verringern, versetzt man den Kalkbrei mit Sand und ähnlichen Stoffen, welche mit ihm ein festes Conglomerat, zum Theil unter Umständen auch eine chemische Verbindung eingehen, die mit den Bausteinen ein Ganzes bildet.

Man bereitet den Luftmörtel meist mit dem bereits eingesumpften gelöschten Kalke, der, wenn es erforderlich erscheint, unter Zusatz von Wasser mit dem Sande innig vermengt wird, so dass in dem entstehenden Mörtel keine Kalkklümpchen mehr wahrgenommen werden können. Als Zuschlag zieht man den eckigen und kantigen Sand dem runden vor. Das Verhältniss des Sandes zum Kalke ist für die Qualität und den Grad des Erhärtens des herzustellenden Mörtels von der grössten Wichtigkeit. In der Praxis rechnet man auf 1 Kubikmeter steifen Kalkbrei aus fettem Kalke 3 bis 4 Kubikmeter Sand, bei magerem, magnesiahaltigem Kalke nimmt man auf eine gleiche Menge 1 bis 2,5 Kubikmeter Sand, weil die fremden Gemengtheile darin sich schon selbst wie Sand verhalten.

Erhärten des Mörtels. Die Erhärtung des Mörtels, obgleich schon nach einigen Tagen genügend, um einer Mauer eine gewisse Festigkeit zu ertheilen, geschieht so allmählich, dass sie nach vielen Jahrhunderten noch nicht ihr Maximum erreicht hat. Dass das Austrocknen allein nicht der Grund des Erhärtens sein kann, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man den Luftmörtel im Wasserbade oder über der Lampe austrocknet; das Resultat des Trocknens ist keineswegs eine steinartige, sondern eine bröcklige, leicht zerreibliche Masse. Fuchs nahm als Ursache der Mörtelerhärtung die Bildung von sogenanntem halbkohlensaurem Kalk an, einer Verbindung, welche nicht in das gewöhnliche Calciumcarbonat übergeführt werden könne. Neuere Untersuchungen haben das Irrige dieser Ansicht bewiesen und gezeigt, dass die Annahme der Existenz von halbkohlensaurem Kalk nicht nothwendig sei, da die Menge der im Luftmörtel gefundenen Kohlensäure derjenigen häufig entspricht, welche neutrales Calciumcarbonat verlangt, während in anderen Fällen die Kohlensäure um 20 Proc., ja selbst um 70 Proc. gegen die Berechnung zurückbleibt. Die Untersuchungen von Petzholdt, Schrötter u. A. haben endlich gezeigt, dass mit der Erhärtung des Mörtels häufig eine Zunahme an löslicher Kieselsäure zu bemerken sei.

O. Mothes gibt folgende Uebersicht über die procentische Zusammensetzung von frischem und altem Kalkmörtel (J. 1884. 716):

Bestandtheile	frisch	Alter des Mörtels in Jahren 1	30	100	200	300	600	1330	1800	2000
Kohlensaurer Kalk	1,5 bis 3,2	9 bis 10	13	13,4	8 bis 13	14	13,6	10,0	6 bis 7	5
Kalkhydrat . . .	11,3 „ 8,6	4 „ 5,5	2	1,4	0,4 „ 1,0	0,7	0,4	—	—	—
Kalk an Kieselsäure gebunden . . .	—	—	0,15	0,3	0,6 „ 1,2	2,0	2,7	9,0	14 „ 16	20
Lösliche Kieselsäure	—	—	0,35	0,5	1 „ 2	3,5	3,3	2,5	1 „ 1,5	—
Eisenoxyd und lösl. Thonerde . . .	0,6 „ 1,2	0,90 „ 1,2	1,10	0,6	0,4 „ 0,6	0,5	0,7	} 2,0	2	4
Thon	0,1 „ 0,8	0,95 „ 1,0	0,55	0,7	0,1 „ 0,6	0,7	0,3			
Sand, Gyps, Magnesia u. dgl. . .	85,5 „ 86,2	82 „ 84	82,83	81,8	81,4 „ 88	78,5	79	75,5	75	70

Es bildet sich also erst Carbonat, dann Silicat (vgl. J. 1870. 333).

Hydraulischer Mörtel, Cement.

Hydraulischer Mörtel. Gewisse Kalksteine haben, wenn sie mehr als 10 Proc. Kieselsäure enthalten, die Eigenschaft, nach dem Brennen mit Wasser einen magern Brei zu geben, welcher unter dem Einflusse des Wassers nach längerer oder kürzerer Zeit erhärtet. Man nennt solche Kalksteine hydraulischen Kalk und verwendet sie zur Herstellung des hydraulischen Mörtels oder Wassermörtels.

Hydraulischer Kalk. Im ungebrannten Zustande sind die hydraulischen Kalke Gemenge von Calciumcarbonat mit Kieselerde oder einem Silicat, meist und wesentlich Aluminiumsilicat, welches letztere in Salzsäure unlöslich ist und durch dieselbe nicht aufgeschlossen wird. Durch das Brennen erleidet der hydraulische Kalk dieselbe Veränderung, die ein in Säuren unlösliches Silicat erleidet, wenn dasselbe durch Erhitzen mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossen wird; der hydraulische Kalk wird durch das Brennen in Salzsäure zum grossen Theile löslich und verliert seine Kohlensäure. Nur die Kieselsäure im gallertartigen Zustande verwandelt den Kalk in hydraulischen und die in dem hydraulischen Kalk vorkommenden Gemengtheile wie Thonerde und Eisenoxyd sind auf das Erhärten des hydraulischen Kalkes erst dann von Einfluss, wenn durch starkes Erhitzen bis zum Schmelzen diese Stoffe sich chemisch mit der Kieselsäure verbunden haben.

Die Cemente. Man kann, indem man dem gewöhnlichen Kalk durch geeigneten Zusatz Kieselsäure zuführt, hydraulischen Mörtel künstlich erzeugen. Solche Zusätze oder Zuschläge nennt man Cemente (Cämente). In Bezug auf ihren Ursprung lassen

sich dieselben eintheilen 1) in natürliche Cemente, welche, ohne dass sie gebrannt zu werden brauchen, in dem Zustande, wie sie sich finden (sie sind nämlich durch vulkanische Hitze bereits gebrannt), zur Herstellung von Wassermörtel gebraucht werden können, und 2) in künstliche Cemente, welche vorher durch Brennen aufgeschlossen werden müssen und dadurch erst in Cemente übergehen.

Zu den natürlichen Cementen gehören 1) der Trass, 2) die Puzzuolane und 3) der Santorin.

1. Der Trass ist eine Art Trachyttuff, welcher in bedeutenden Mengen im Brohl- und Nettethal, unfern Andernach (Regierungsbezirk Coblenz) angetroffen wird. Der Trass ist wesentlich nichts anderes als zertrümmerter und zerriebener Bimsstein, welchen die vielen vulkanischen Kegelberge der Rheinufer lieferten. Er enthält sehr oft Bimssteinbruchstücke, manchmal in grosser Zahl, eingeschlossen; ausserdem finden sich darin Titaneisen-, Magneteisen, Thonschieferstückchen u. s. w. Schon seit dem dritten Jahrhundert verwendet man den Trass zur Herstellung von hydraulischem Mörtel und bearbeitet daraus Quadern, die in den Mauern alter Festungen, Kirchen, Schlösser und Thürme jetzt noch zu sehen sind. Die Zusammensetzung des Trass aus dem Brohlthale ist folgende:

	In Salzsäure lösliche	unlösliche Bestandtheile
Kieselsäure	11,50	37,44
Kalk	3,16	2,25
Magnesia	2,15	0,27
Kali	0,29	0,08
Natron	2,44	1,12
Thonerde	17,70	1,25
Eisenoxyd	11,17	0,75
Wasser	7,65	—
	56,68	42,98

2. Die Puzzuolane (Puzzolanerde) ist dem Trass verwandt, findet sich bei Puzzuoli bei Neapel, dem Puteoli der Alten, ferner in Hügeln von ziemlicher Ausdehnung an der südwestlichen Seite der Apenninenkette, in der Gegend von Rom bis gegen die pontinischen Sümpfe und Viterbo. Sie bildet eine lockere, graue oder gelblichbraune, matte Masse, von theils feinkörnigem, theils erdigem Bruche. Sie besteht in 100 Th. aus 44,5 Th. Kieselsäure, 15 Th. Thonerde, 8,8 Th. Kalk, 4,7 Th. Magnesia, 12 Th. titanhaltigem Eisenoxyd, 5,5 Th. Kali und Natron und 9,2 Th. Wasser. Ihres geringen Kalkgehaltes halber kann sie keinen hydraulischen Kalk geben, sie muss mithin mit Luftkalk gemengt werden, um einen hydraulischen Mörtel zu bilden. Bei dem Bau des Leuchtthurmes von Eddystone wurden gleiche Theile gepulverter Puzzuolane und zu Pulver gelöschten Kalkes verwendet (vgl. J. 1882. 636; 1883. 648).

3. Der Santorin ist ein von der griechischen Insel Santorin, Theresia und Asprosini stammender, an der Küste von Dalmatien und in Venedig häufig zu Wasserbauten angewendeter natürlicher Cement, welcher mit dem Trass den vulkanischen Ursprung und das äussere Ansehen gemein hat, von demselben sich aber durch seine weit geringere Aufschliessbarkeit in Säure unterscheidet. Nach den Untersuchungen von Feichtinger (1870) ist die Santorinerde als ein Gemenge von Cement und Sand zu betrachten. Nur dem feinen Pulver, d. i. der in grosser Menge darin sich findenden amorphen Kieselerde verdankt die Santorinerde ihre Wirksamkeit als Cement. Nach Feichtinger finden sich trassartige Naturprodukte auch in mehreren Abarten in dem sogenannten Riess bei Nördlingen in Bayern.

Künstliche Cemente.

Künstliche Cemente. Das seltene Vorkommen und der hohe Preis der natürlichen Cemente gab die Veranlassung, dass man an ihre Stelle ein wohlfeileres Material zu setzen suchte. So versuchte Parker durch Brennen der nierenförmigen Massen, die sich in der über der Kreide liegenden Thonschicht an den Ufern der Themse, auf den Inseln Sheppey, Wight u. s. w. finden, Cement darzustellen, auf dessen Bereitung 1796 Parker, Wyatt u. Co. ein Patent für England erhielten und dadurch eine Cementfabrik gründeten, welche bis auf den heutigen Tag blüht. Der so dargestellte Cement führt den Namen englischer oder römischer Cement (Romancement). Die Thonnieren werden in einem gewöhnlichen Ofen, wie man sich deren zum Kalkbrennen überhaupt bedient, bei einer Temperatur gebrannt,

welche fast hinreicht, sie zu verglasen, und dann auf einer Mühle feingepulvert. Das rothbraune Pulver, welches Kohlensäure und Wasser aus der Luft begierig aufnimmt, wird nach dem Beuteln in Fässer verpackt. Es lässt sich ohne weiteren Zusatz als hydraulischer Mörtel verwenden und erhärtet in 15 bis 20 Minuten. Das rasche Erhärten des hydraulischen Mörtels und eine grosse Festigkeit nach diesem raschen Erhärten, welche die des gewöhnlichen Mörtels wenigstens fünfmal übertrifft, machen ihn zu einem werthvollen Baumaterial, welches den gewöhnlichen Mörtel rasch verdrängen würde, wenn nicht die Kostbarkeit des hydraulischen Mörtels die Ursache wäre, dass man ihn nur da anwenden kann, wo gewöhnlicher Mörtel nicht ausreicht. In Deutschland wird der Romancement von vorzüglicher Beschaffenheit von Leube in Ulm dargestellt.

W. Michaëlis fand bei der Analyse verschiedener Sorten Romancement:

	1.	2.	3.	4.
Kalk	58,38	55,50	47,83	58,88
Magnesia	5,00	1,73	24,26	2,25
Kieselsäure	28,83	25,00	5,80	23,66
Thonerde	6,40	6,96	1,50	7,24
Eisenoxyd	4,80	9,63	20,80	7,97

Die Analysen sind auf den Cement im kohlensäure- und wasserfreien Zustande berechnet. No. 1 ist Romancement aus Kalkstein vom Krienberge bei Rüdersdorf, der oberen Abtheilung des Muschelkalks angehörend; im Zustande der grössten Verwitterung vorkommend. — No. 2 aus Kalksteinnieren von der Insel Sheppey; gelblichbraun, derb und fest. — No. 3 aus Kalkstein, der das Lager von Bleierz bei Tarnowitz bedeckt; zur Muschelkalkformation gehörig; bläulichgrau, derb und zum Krystallinischen hinneigend. — No. 4 aus fettem und magerem Kalkstein von Hausbergen (vgl. J. 1883. 628).

Der Portlandcement (der Name ist durch die mit dem Portland-Baustein übereinstimmende Farbe und Festigkeit entstanden), ein schuppig-krystallinisches Pulver von grauer Farbe mit einem Stich ins Grünliche, wurde zuerst 1824 von J. Aspdin in Leeds dargestellt. Nach dem ihm für England ertheilten Patent nimmt er eine grosse Menge Kalkstein, wie er in Leeds zum Wegmachen angewendet wird, pulverisirt ihn entweder durch Maschinen oder nimmt den Staub oder Koth von den mit diesem Material reparirten Strassen, trocknet die Masse und brennt sie in einem Kalkofen. Hierauf nimmt er eine gleiche Menge Thon und knetet denselben mit dem gebrannten Kalk und Wasser zusammen, bis eine plastische Masse entsteht, die man trocknet, nach dem Trocknen in Stücke bricht und in einem Kalkofen brennt, bis alle Kohlensäure entwichen ist. Dann wird die Masse in ein feines Pulver verwandelt und ist zum Gebrauch fertig. Er kommt im Handel vor als graues, ins Grünliche gehendes, sandig anzufühlendes Pulver. Der eigentliche Gründer der in England so schwunghaft betriebenen Fabrikation jenes künstlichen Cementes, der unter dem Namen Portlandcement versendet wird, ist Pasley, welcher (1826) Cement durch Brennen eines Gemisches von Flussthon (aus dem Medway-Fluss), welcher durch das zu Fluthzeiten eintretende Meerwasser salzhaltig ist, mit Kalkstein oder Kreide zu bereiten lehrte[1]). Gegenwärtig stellt man auf ähnliche Weise aus dem Schlamme, der sich an den Mündungen grosser Ströme absetzt und dort zu Deltabildungen Veranlassung gibt, ein dem Portlandcement ganz gleiches Material her.

Die Fabrikation des Portlandcements geschieht gewöhnlich auf die Weise, dass man die innige Mischung der Rohmaterialien (Kalkstein und Thon) in Stücke gleicher Höhe

1) Der Thon des Medwayflusses ist wahrscheinlich wegen seines Natriumgehaltes zur Portlandcementfabrikation der geeignetste. Pettenkofer macht darauf aufmerksam, dass man vielleicht mit Vortheil manche Mergel in guten Cement verwandeln könne, wenn man sie mit Kochsalzsalzlösung getränkt brenne.

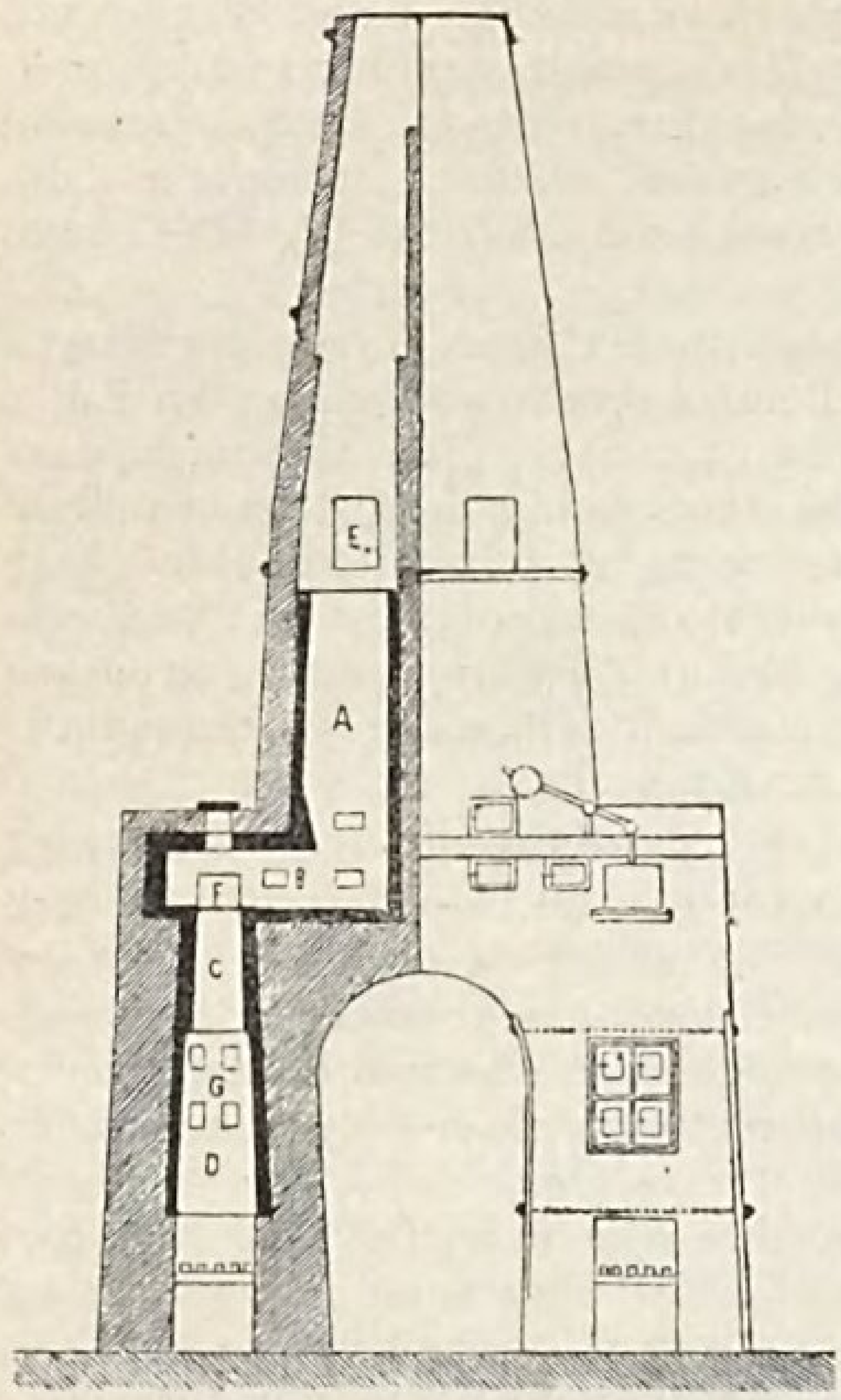
(Backsteine) formt, dieselben erst lufttrocken werden lässt und dann in Schachtöfen brennt. Die Schachtöfen haben eine Höhe von 14 bis 30 Meter und eine lichte Schachtweite von 2,3 bis 4 Meter. In einer Höhe von 1 bis 1,3 Meter über dem Erdboden liegt ein entsprechend starker Rost, dessen Stäbe sich nach beendetem Brande vollständig entfernen lassen. Die mehr oder minder gesinterte Masse gleitet beim Erkalten theils freiwillig nieder, theils wird das Fallen derselben mit Brechstangen befördert. Die Oefen werden solchergestalt beschickt, dass je eine Lage Brennmaterial und eine Lage Cementsteine abwechseln. Als Brennmaterial wählt man in der Regel Koks. Für jedes Material ist die geeignete Weissglühhitze durch Versuche zu erproben; zu stark gebrannter Cement bindet mit Wasser gar nicht mehr. Bei lebhafter, ungefähr eine Stunde lang anhaltender Rothglut hat zwar der Kalk bereits aufschliessend auf den Thon gewirkt und die Masse besitzt eine hellgelbbraune Farbe, aber ihre Erhärtungsfähigkeit ist nur gering, sie erhitzt sich stark mit Wasser und zerfällt an der Luft wie gewöhnlicher Aetzkalk. Mit steigender Temperatur wird die Masse immer dunkler braun; ihre Beständigkeit mit der Luft wächst mit ihrer Erhärtungsfähigkeit; ihre Erhitzung mit Wasser nimmt ab; Beweise, dass der beim Brennen aus dem Kalkstein zunächst entstehende ätzende Kalk mehr und mehr in chemische Verbindung mit den Bestandtheilen des Silicates tritt. Mit Weissglut wird die Masse grau, nimmt einen Stich in's Grüne (von einer Calcium-Ferrat- oder Silicatbildung) an, welcher wiederum mit der Temperatur zunimmt. Bis jetzt hat noch immer die Güte und Erhärtungsfähigkeit des Cements zugenommen; denn die Härte und Widerstandsfähigkeit des angemachten Cements steht, innerhalb der zulässigen Grenzen, mit der Dichtigkeit des gebrannten Cements in geradem Verhältnisse. Nimmt die Hitze noch weiter zu, so tritt an die Stelle der grüngrauen eine blaugraue Färbung und dann wird der Cement schon untauglich. Bei noch weiterer Steigerung der Temperatur wird die Masse immer dichter, man könnte sagen basaltischer und zuletzt geht sie in den Zustand vollkommener Schmelzung über und wird obsidianartig. Im ersten Stadium gibt die Masse ein helles gelbbraunes, lockeres Pulver; im zweiten, dem Normalstadium, ein graues scharfes Pulver, mit einem Stich in's Grüne, im dritten ist das Pulver entschieden bleigrau, während der letzte, der verglaste Cement, ein helles, weissgraues, äusserst scharfes Pulver gibt, wie wir es an Gläsern erkennen. Man hat also sein Augenmerk darauf zu richten, dass durchweg die bimssteinartige grüngraue Masse erzeugt werde; dass man möglichst wenig gelbbraune Stücke einerseits und so wenig als möglich blaugraue und verglaste Partien andererseits erhalte. Die Stücke sollen gut „stehen“, das heisst im gebrannten Zustande nach dem Erkalten nicht zerfallen. Dieses spontane Zerfallen tritt ein beim blaugrauen, todtgebrannten, aber auch beim ganz normal gebrannten Cement; in diesem Falle liegt die Ursache in der chemischen Zusammensetzung allein. Je kalkhaltiger (basischer) die Mischung ist, desto sicherer lässt sich der Cement normal brennen und desto weniger zerfällt er nach dem Brande; thonreiche Mischungen zerfallen je nach ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger stark, oft völlig. Der zerfallene Cement stellt, wenn von normal gebrannter Masse herrührend, ein äusserst feines hellbraunes Pulver dar; todtgebrannter blauer Cement gibt ein ebenso feines blaugraues Pulver. Je feiner Thon und Kalkstein gemischt werden, desto höher kann man unbeschadet mit dem Kalkgehalte gehen; ja alsdann ist ein möglichst hoher Kalkgehalt von grösstem Nutzen, weil er vorzüglich gute Brände zur Folge hat. Nichts ist aber gefährlicher, als bei schlechter mechanischer Mischung den Kalkgehalt zu steigern; alsdann wird man nämlich anstatt den Fehler des Zerfallens zu beseitigen, nur noch einen andern Nachtheil, das Treiben und Reissen, hinzufügen. Auf innigste Mischung der Rohmaterialien ist daher in jeder Hinsicht das grösste Gewicht zu legen. Die kalkreicheren Cemente ziehen langsamer an, aber erhärten vorzüglicher.

Das Brennen[1]) der zu Steinen geformten und getrockneten Cementmischung geschieht auch vielfach im Ringofen (S. 474) und neuerdings in dem mit Vorwärmer versehenen Schachtofen von Dietzsch. Der in Malstatt in Betrieb befindliche Ofen von Dietzsch hat folgende Einrichtung. Das künstlich getrocknete Rohmaterial wird durch Fülltrichter *E* (Fig. 239 S. 494) in den Vorwärmer *A* gefüllt, rollt auf dem überwölbten Verbindungskanal *B* vor und wird mittels schaufelförmiger Werkzeuge von der Arbeitsöffnung *F* aus in den Schmelzraum *C* weiter befördert. Behufs Vorwärmung wird auch das während des Tages gesammelte Ungare durch die 2 Arbeitsöffnungen eingeführt und auf besagte Sohle des Verbindungskanals gelagert. Etwa an den Wänden des Schmelzraumes *C* angeschweisste Klinker werden durch Oeffnungen *G* losgestossen, so dass sie in den Kühlraum *D* fallen. 100 Th. Cement erfordern in diesem Ofen nur

1) J. 1880. 497; 1881. 510; 1882. 638; 1883. 627; 1884. 692; 1885 Art. Cement.

10,1 Th. Koks, dagegen im gewöhnlichen Schachtofen 27,9 Th. Koks und im Ringofen etwa 20 Th. Kohle.

Fig. 239.



Der Portlandcement fängt, mit Wasser zu einem Brei angerührt, schon nach einigen Minuten an, zu erstarren, nach einigen Tagen besitzt er schon eine ziemliche Härte, die nach einigen Monaten einen solchen Grad erreicht, dass er beim Anschlag mit einem harten Körper wie gebrannter Thon klingt. Er lässt sich gleich dem Gyps ohne Sandzusatz in Formen giessen und eignet sich daher besonders zur Herstellung architektonischer Verzierungen und mit Sand gemengt zur Fabrikation von künstlichen Steinen.

In Deutschland wurde ein dem englischen Portlandcement gleichkommendes Produkt zuerst im J. 1850 durch Gierow in Stettin dargestellt, hierauf 1852 von H. Bleibtreu bei Stettin (auf der Insel Wollin). Auch anderwärts wird gegenwärtig Portlandcement dargestellt, so von Quistrop auf der Insel Misdroy, der Portlandcementfabrik Camin-Gristow in Pommern, von Böcking und Dietzsch in Malstadt bei Saarbrücken, von Dyckerhoff und Söhne in Bieberich a/R., von Gebr. Heyn in Lüneburg, von A. Licht und Comp. in Dirschau bei Danzig, vom Bonner Bergwerks- und Hüttenverein (bei Obercassel oberhalb Bonn), von Kraft und Saulich in Perlmoos bei Kufstein (Tyrol) u. A. [1]).

Nach W. Michaëlis seien im Folgenden einige Portlandcementanalysen (auf den kohlensäure- und wasserfreien Zustand berechnet) angeführt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kalk	62,02	59,06	62,81	60,33	61,64	61,74	55,06	57,83	55,28
Kieselsäure . .	22,58	24,07	23,22	25,98	23,00	25,63	22,92	23,81	22,86
Thonerde . . .	6,52	6,92	5,27	7,04	6,17	6,17	8,00	9,38	9,03
Eisenoxyd . . .	2,82	3,41	2,00	2,46	2,13	0,45	5,46	5,22	6,14
Magnesia . . .	1,13	0,82	1,14	0,23	—	2,24	0,77	1,35	1,64
Kali	0,57	0,73	1,27	0,94	—	0,60	1,18	0,59	0,77
Natron	1,70	0,87		0,30	—	0,40	1.70	0,71	—
Calciumsulfat . .	—	2,85	1,30	1,52	1,53	1,64	1,75	1,11	3,20
Schwefelsäure .	1,15	—	—	—	—	—	—	—	—
Thon und Sand .	—	1,47	2,54	1,04	1.28	1,13	2,27	—	1,08

No. 1 ist Porlandcement von Gebrüder Heyn in Lüneburg, No. 2 von White und Brother. No. 3 ist Stettiner Cement. No. 4 ist Wildauer Cement. No. 5 ist Sterncement aus Vorpommern von demselben analysirt. No. 6 ist Stettiner Cement von demselben analysirt. No. 7 ist englischer Cement von Hopfgarten analysirt. No. 8 ist Cement vom Bonner Bergwerks- und Hüttenverein von Hopfgartner analysirt und No. 9 ist Cement von Kraft und Saulich in Perlmoos von Feichtinger analysirt.

Als Anhang zu den Cementen sei das sogenannte Concrete (künstlicher Stein) erwähnt, worunter man einen dem Wasser gut widerstehenden Mörtel versteht, der indessen nie die Festigkeit des mit Sand gemischten Cementes erreicht. Es besteht aus einem Gemenge von gewöhnlichem Mörtel mit Steinen, Grus, welches man in verlorenen Formen oder Verschalungen aus Holz (Gussmauern) oder in bleibenden, aus Ziegel- oder Quadermauern (Futtermauern) bestehend, erstarren lässt. Man verwendet zu dem Concrete gewöhnlich mageren, thonhaltigem Kalk, den

1) Der Gesammtverkehr mit Cement betrug für Deutschland:

	1880	1881	1882	
die Einfuhr . .	306 244	282 068	251 751	Doppelcent. zu 100 Kilogrm.
die Ausfuhr . .	2 114 650	2 348 965	2 496 743	

d. h. das fremde Fabrikat ist auf unseren Märkten in stetigem Zurückweichen, das deutsche auf den auswärtigen Plätzen in raschem Vorschreiten begriffen.

man mit 2 bis 3 Volumen gröberem und feinerem Sand mengt. Nach Pasley enthält man aber ein besseres Produkt, wenn 1 Vol. frisch gebrannter Kalk, in Stücken nicht grösser als eine Faust gemahlen mit 3,5 Vol. scharfem Flusssand und ungefähr 1,5 Vol. Wasser schnell gemischt und eingestampft wird. Die Maurer benutzen jedoch nicht die erstere Vorschrift, weil das trockene Gemisch sich besser mit Wasser mischt und zäher und langsamer im Erhärten ist. Der Mörtel erhärtet in wenigen Stunden hinlänglich, um, wenn auch die schwersten Mauern auf einer Grundlage von Concrete aufgeführt werden sollen, sogleich damit beginnen zu können. Auf 1,3 bis 2 Meter dicken Schichten von Concrete sind auf sumpfigem Grunde die Fundamente grosser Bauwerke in London nach dem Vorgange von Smirke gebaut worden, welcher auf die Anwendung des ungelöschten Kalkes zur Darstellung des Concretes geleitet wurde (J. 1880. 522; 1882. 661).

Gypscement. Scott's Gypscement oder Selenitmörtel (1856) wird dargestellt durch die Einwirkung der Dämpfe von brennendem Schwefel auf gebrannten glühenden Kalk. Er erhärtet mit Wasser zu einer steinharten Masse. Fr. Schott (J. 1872. 429) wies nach, dass Scott's Cement weit einfacher durch Zusammenschmelzen von Aetzkalk mit gebranntem schwefelsaurem Calcium dargestellt werden kann. Als besonders geeignet empfehlen sich Mischungen von gleichen Molekülen beider Bestandtheile, innigste Mischung und Erhitzen der Mischung bis zur Weissglut, d. h. bis zum beginnenden oder völligen Fluss. Statt Gyps lassen sich verwitterte Sodarückstände anwenden. In Wasser zertheilter Gyps besitzt ebenfalls die Eigenschaft, gewöhnlichen fettlöschenden Kalk hydraulisch zu machen.

Erhärten des hydraulischen Mörtels. Das Festwerden und Erhärten des hydraulischen Mörtels ist oft zum Gegenstande ausführlicher Untersuchungen gemacht worden. Beim Festwerden lassen sich, und das ist für die Praxis von Wichtigkeit, zwei verschiedene Vorgänge unterscheiden: zunächst das blosse Erstarren, wobei die angemachte Masse aufhört, flüssig zu sein, aber noch sehr leicht vom Nagel geritzt wird; dann, was viel länger dauert, das Hartwerden selbst, d. h. die durch andauernde Vermittelung des Wassers vor sich gehende Versteinerung.

Die Klasse der Romancemente umfasst die Gemenge von Aetzkalk mit den Zuschlägen (den eigentlichen Cementen): Puzzuolane, Trass, Santorin und solche hydraulische Mörtel, welche man durch Brennen von hydraulischem Kalk und Mergel erhält. Alle diese Cemente erhalten in frischem Zustande Aetzkalk. Die zweite Klasse bilden die Portlandcemente, welche in frischem Zustande keinen Aetzkalk enthalten. Die Erklärung des chemischen Vorganges beim Erhärten eines Romancementes rührt von Fuchs her, welcher zuerst zeigte, dass es die Verbindung von Kalk mit Kieselsäure ist, welcher ein hydraulischer Mörtel seine charakteristischen Eigenschaften verdankt. Er hat nachgewiesen, dass aus allen hydraulischen Mörteln durch Säuren Kieselerde im gallertartigen Zustande ausgeschieden wird. Dasselbe findet bei den chemischen Verbindungen von Kieselsäure und Kalk statt. Silicate, welche für sich nicht mit Salzsäure Kieselgallerte abscheiden, erlangen diese Eigenschaft, wenn sie längere Zeit der Einwirkung von Kalk unter Wasser ausgesetzt sind. Die Alkalien sind auf die Bildung und das Erhärten des hydraulischen Mörtels von günstigem Einfluss. In ersterer Beziehung wirken sie nützlich, indem sie den Quarz und die durch Säuren nicht zersetzbaren Silicate besonders leicht aufschliessen und in den gallertartigen Zustand überführen. In Bezug auf das Erhärten wirken sie indirekt, indem sie die Kieselsäure aufgeschlossen enthalten und nach und nach ihren Platz dem Kalk überlassen. Wasserglaslösung gibt schon in der Kälte ihre Kieselsäure an Kalk ab, unter Freiwerden von Alkali. Die Alkalien werden übrigens durch das Wasser ausgewaschen. — Kuhlmann gibt an, dass man fetten Kalk in hydraulischen durch inniges Mischen desselben mit 10 bis 12 Proc. kieselsaurem Alkali oder durch Behandeln mit einer Wasserglaslösung überführen könne. Das Erhärten erklärt sich wesentlich durch die Bildung einer Verbindung eines sauren Silicates oder aufgeschlossener Kieselsäure mit dem vorhandenen gebrannten Kalk, zu wasserhaltigem basischem Calciumsilicate, in welchem die Kieselsäure, wie es scheint, zum Theil durch Thonerde und Eisenoxyd ersetzt sein kann. Die Erhärtung ist keineswegs eine Folge der Hydratation eines beim Brennen des hydraulischen Kalkes erzeugten Silicates, denn sonst müssten entwässerte Zeolithe unter Wasser gleichfalls erhärten, was mit der Erfahrung nicht übereinstimmt. Neben dem Hydrosilicate bildet sich stets eine grössere oder kleinere Menge von Calciumcarbonat, deren Bildung jedoch unwesentlich für das Erhärten des hydraulischen Mörtels zu sein scheint.

Der Vorgang beim Erhärten der Portlandcemente ist ebenfalls mehrfach zu erklären versucht worden [1]). Nach Winkler besteht der chemische Vorgang, welcher unter Mitwirkung des Wassers das Erhärten bewirkt, in dem Zerfallen eines Silicates von bestimmter Zusammen-

1) Vgl. J. 1880. 499; 1881. 541; 1883. 645; 1884. 695.

setzung, in freien Kalk und solche Verbindungen zwischen Kieselsäure und Calcium, und Thonerde und Calcium, welche auf nassem Wege zwischen genannten Stoffen hergestellt werden können. Der ausgeschiedene Kalk verbindet sich an der Luft mit der Kohlensäure zu Calciumcarbonat. Ein erhärteter Portlandcement enthält demnach dieselben Verbindungen wie ein erhärteter Romancement; diese Verbindungen bilden sich aber unter Einwirkung des Wassers auf entgegengesetzte Art. Ihre Unlöslichkeit in Wasser und ihr inniges Aufeinanderlagern während des allmählichen Entstehens bewirkt, dass das ursprüngliche Pulver nach und nach in eine feste Masse übergeht. Aus den Versuchen Winkler's scheint zu folgen, dass die Kieselsäure in den Portlandcementen durch Thonerde und Eisenoxyd vertreten werden kann. Die Thonerde vermindert hierbei den Grad des Erhärtens nicht, macht aber den Cement minder geeignet, den Einwirkungen der Kohlensäure zu widerstehen. Während des Erhärtens des Portlandcementes durch die Einwirkung des Wassers wird fortdauernd Kalk ausgeschieden, bis als Endresultat der Einwirkung des Wasser auf Portlandcement, die Verbindungen $Ca_3Si_3O_9$ und $CaAl_2O_4$ entstehen. Letztere Verbindung wird durch Kohlensäure zerlegt, sie muss aber so lange im erhärteten Portlandcement als bestehend angenommen werden, als noch Kalkhydrat in demselben enthalten ist. — Feichtinger meint, dass in allen hydraulischen Mörteln die Erhärtung auf einer chemischen Vereinigung zwischen Calcium und Kieselerde und zwischen Calcium und erhaltenen Silicaten beruhe. In allen hydraulischen Kalken ist freier Kalk enthalten. Wenn man Portlandcement mit einer höchst concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon zu einem Brei anrührt und längere Zeit unter öfterem Umrühren stehen lässt, so tritt keine Erhärtung ein, und es wird ein grosser Theil des Kalkes in Calciumcarbonat umgewandelt. Wäscht man dann das überschüssige kohlensaure Ammon weg, trocknet den so behandelten Portlandcement und macht ihn dann mit reinem Wasser zu Mörtel an, so erhärtet er nicht; setzt man ihm aber etwas Calciumhydrat hinzu, so erhärtet er wie frischer Mörtel. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man Portlandcement statt mit kohlensaurem Ammon mit Kohlensäuregas in Berührung bringt. Wäre also die Ansicht von Winkler richtig, so dürfte bei so behandelten Portlandcementen nach Zusatz von Calciumhydrat keine Erhärtung mehr eintreten. So aber zeigen diese Versuche, dass in den Portlandcementen auch Silicate oder freie Kieselsäure enthalten sind, dass ferner auch freier Kalk vorhanden ist und sein muss, und dass die Erhärtung der Portlandcemente auf demselben chemischen Processe beruht, wie die der anderen von Winkler als Romancemente bezeichneten. Die Portlandcemente sind nicht bis zu Verglasung, d. h. bis zur vollständigen Verbindung aller Alkali- und Erdmetalle, also auch des Calciums mit Kieselsäure gebrannt. Ein so weit erhitzter Portlandcement wäre ein ganz unbrauchbares Material. Die Portlandcemente sind nur bis zur Sinterung des in ihnen enthaltenen Thones gebrannt.

Nach Knapp gilt als feststehende Thatsache für die Kieselsäurecemente nur die Bedingung, dass sie durch Brennen in Säure vollkommen aufschliessbar geworden sein müssen, sie nehmen Wasser in chemischer Verbindung auf und geben etwas von ihrem Bestand an das Wasser ab, nämlich die Alkalien, eine unbeträchtliche Menge Kalk und eine noch geringere an Kieselsäure. Bei den gypshaltigen Cementen und bei erhärtender Magnesia ist der Fall so einfach, dass er keine Verschiedenheit der chemischen Deutung zulässt, es liegt ausser der Aufnahme von Hydratwasser keine weitere Erscheinung vor.

Nach Erdmenger wird die Erhärtung des Cementes wesentlich durch Bildung von krystallisirtem Kalkhydrat bedingt. — Diese Hypothese stimmt wenig mit den Versuchen von Ostwald, welcher von 3 Rigaer (I bis III) und 2 Stettiner Cementen (IV bis V) folgender Zusammensetzung

	I	II	III	IV	V
Kalk	72,10	65,42	61,92	65,05	60,52
Magnesia	3,27	3,89	4,03	3,04	3,02
Thonerde	6,66	7,52	7,97	8,09	7,57
Eisenoxyd	1,99	2,15	2,71	3,25	4,48
Kieselsäure	10,38	14,76	16,75	17,04	20,72
Alkalien	0,85	0,86	1,25	0,92	1,02
Schwefelsäure (SO_3)	0,42	0,52	0,42	0,30	0,37
Kohlensäure	1,64	2,19	2,42	0,83	0,52
Kohlenstoff	0,36	0,50	0,47	0,67	0,53
Wasser	2,56	2,32	2,24	1,06	1,22
	100,23	100,13	100,18	100,25	99,97

die Bindungswärme bestimmte:

Zeit	I	II	III	IV	V
2 Stunden	20,53	20,47	9,94	34,01	7,53
6 „	37,05	29,57	12,23	35,46	10,09
1 Tag	41,35	39,78	15,32	38,39	18,79
2 Tage	42,03	—	—	—	—
3 „	—	—	27,47	—	—
4 „	46,16	—	29,72	—	—
5 „	47,17	—	32,10	—	—
6 „	57,96	44,34	33,56	—	—
7 „	65,63	51,55	40,26	—	—

Somit verläuft die Wärmeentwickelung anfangs sehr schnell; nach 6 Stunden ist mehr als die Hälfte der gesammten Wärme frei geworden. Später wird die Wärmeentwickelung immer langsamer, bis sie nach 30 Tagen so gut wie unmerklich geworden ist. Beachtung verdient die auffallende Vermehrung der Wärmeabgabe am 5., 6. und 7. Tage. Es tritt offenbar nach dieser Zeit ein neuer Abschnitt des chemischen Processes der Erhärtung ein, welcher eine erneute Wärmeabgabe zur Folge hat. Je schneller ein Cement bindet, um so grösser ist seine Bindungswärme. Nach Berthelot entwickelt 1 Grm. Kalk beim Löschen 268 W.-E. Berechnet man nun aus den Analysen, wie viel freier Kalk in den Cementen enthalten ist, indem man die vorhandene Kohlensäure zunächst an die Alkalien, sodann an Kalk bindet und das Wasser als gleichfalls mit Kalk zu Hydrat verbunden annimmt, so lässt sich bestimmen, welche Wärmemenge sich bei der Einwirkung des Wassers entwickeln müsste, wenn der Kalk frei wäre und sich hydratisirte. In nachfolgender Tabelle ist diese Rechnung ausgeführt.

	I	II	III	IV	V
Hydratationswärme des Kalks .	168,8	150,0	136,6	162,4	155,4
Erstarrungswärme des Cementes	70,2	66,2	45,4	52,8	42,3

Die Proben IV und V sind nicht bis zu Ende untersucht, indessen haben sie offenbar den grössten Theil ihrer Bindungswärme bereits abgegeben. In allen Fällen ist diese sehr viel geringer, als die Hydratationswärme des als unverbunden betrachteten Kalkes wäre. Daraus folgt, dass die Annahme, zwischen dem Kalk und dem Thon erfolge während der Darstellung des Portlandcements keine chemische Wechselwirkung, unhaltbar ist. Es findet im Gegentheil eine ganz beträchtliche Wechselwirkung statt, bei der eine Menge Wärme frei wird. Die sogenannte physikalische Theorie der Cementbildung muss als widerlegt angesehen und die chemische allein als mit den Thatsachen in Uebereinstimmung stehend angenommen werden. Man könnte noch den Einwand erheben, dass während des Erstarrens chemische Processe stattfinden, welchen die beobachtete Differenz zuzuschreiben wäre. Solche Processe, wie die Bildung von zeolithartigen Silicaten, Thonerdehydraten u. dgl. entwickeln aber sämmtlich Wärme, streben also, die Differenz zu verkleinern. Dass diese dennoch so gross ist, beweist, wie belangreich die chemischen Processe während des Brennens sind.

Von Lechatelier wird die wichtigste Rolle bei der Erhärtung der Wassermörtel durch die Krystallisation gelöster Stoffe der Verbindung $CaO . SiO_2 . 3H_2O$ (deren Zusammensetzung nicht durch Analyse, sondern aus der krystallisirten Verbindung $BaO . SiO_2 . 6H_2O$ abgeleitet ist) zugeschrieben, welche durch Wasser in freien Kalk und in ein saures Silicat, $2SiO_2 . CaO$, durch Kohlensäure und Wasser in Kieselsäure und Calciumcarbonat zerfällt. Erstere Zersetzung hört jedoch auf, wenn das Wasser 0,052 Grm. Kalk in 1 Liter enthält. Die Bildung dieses Silicates während der Erhärtung erfolgt entweder durch Vereinigung der beiden Bestandtheile, oder durch Zerfall an Kalk reicherer Silicate, auch vielleicht durch einfache Wasseraufnahme der wasserfreien Verbindung. Die genannten Verbindungen des Kalkes mit Eisenoxyd oder Thonerde, welche im Wasser bei Gegenwart von überschüssigem Kalk bestehen können,

zerfallen durch viel Wasser; doch hört die Zersetzung bei einem Kalkgehalte des Wassers von 0,225 Grm. bezieh. von 0,6 Grm. in 1 Liter bei 15° auf. Eisenoxyd und Thonerde sind beim Brennen zur besseren Verbindung des Kalkes mit der Kieselsäure wesentlich.

Zur völligen Klärung der Frage sind jedenfalls weitere Versuche erforderlich.

Cementprüfung. Bei der Untersuchung der Cemente[1]) ist namentlich auf die neuerdings (auf Empfehlung von W. Michaelis) leider vielfach ausgeführte Vermischung des Cementes mit Schlackenmehl zu achten. Nach Fresenius soll unverfälschter Cement zeigen: a) Ein spec. Gew. von mindestens 3,125, jedenfalls nicht geringer als 3,1. b) Einen Glühverlust zwischen 0,34 und 2,59 Proc., jedenfalls nicht erheblich höher. c) Eine Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 Grm. Cement entsprechend 4 bis 6,25 Kubikcentim. Zehntelnormalsäure. d) Einen Verbrauch von Normalsäure bei der direkten Behandlung von 1 Grm. Cementpulver zwischen 18,80 und 21,67 Kubikcentim., jedenfalls nicht wesentlich weniger. e) Einen Verbrauch an Chamäleonlösung durch 1 Grm. Cement zwischen 0,79 und 2,80 Milligrm. übermangansaures Kali, jedenfalls nicht erheblich mehr. f) Eine Kohlensäureaufnahme durch 3 Grm. Cement von 0 bis 1,8 Milligrm.

Magnesiacement. Eine gewisse Bedeutung haben auch die Magnesiacemente erlangt. Die schon i. J. 1826 von Macleod, auch später von Vicat gemachte Beobachtung der Hydraulicität der Magnesia hatte keine Beachtung gefunden. Deville (1866) fand, dass gebrannte Magnesia in Stücken, lange Zeit einem Wasserstrahl ausgesetzt, in ein alabasterartiges, durchscheinendes, den Marmor ritzendes, dem Brucit entsprechendes Mineral aus Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydrat überging. Versuche in verschiedenen Richtungen angestellt, ergaben, dass die Magnesia am besten aus Chlormagnesium, aber höchstens bei der Rothglut dargestellt werde; bei höherer Temperatur geglüht, verringert sich die Hydraulicität. Eine Art künstlichen Marmor erhielt Deville aus einem Gemenge von Magnesia mit Calciumcarbonat. In Uebereinstimmung damit steht das Verhalten der Dolomite. Sie erhärten, bei dem richtigen Hitzegrad gebrannt, sehr gut; dieser muss zur Austreibung der Kohlensäure aus dem Magnesiacarbonat hinreichen, während das Calciumcarbonat unzersetzt bleibt. Sobald sich auch der Kalk brennt, findet keine Erhärtung mehr statt.

Seit Deville's Veröffentlichung sind die Magnesiacemente, obwohl sie mager sind und keinen Sand binden, an verschiedenen Orten in die Praxis eingegangen, so z. B. auf Anglesea aus dem dortigen Magnesiakalkstein. In verschiedenen Proben davon fand Crace-Calvert:

Magnesiumcarbonat	61,15	55,23	15,86
Calciumcarbonat	21,41	33,99	72,23

neben erheblichen Mengen von Silicaten. Sie müssen sehr sorgfältig mit nur bis zur Rothglut gesteigerter Hitze gebrannt werden. Ein bei Jena verarbeiteter Magnesiakalkstein besteht nach Reichardt aus 50 Proc. Calciumcarbonat, 27 Proc. Magnesiumcarbonat nebst sonstigen in Salzsäure löslichen Theilen und 11 Proc. Silicate und Sand. Sorel fand (J. 1867. 413), dass gebrannte Magnesia mit Lösungen von Chlormagnesium (in der Stärke von 20 bis 30° B.) eine ausgezeichnet erhärtende, weisse Masse liefert, die über 20 Th. Sand bindet, auch in flüssigem Zustande mit dem Pinsel aufgetragen zur Härtung von Mauern gebraucht werden kann. Die erhärtete Masse enthält chemisch gebundenes Wasser. Die Magnesia ist in der dichten Form anzuwenden, wie man sie durch Glühen bei hohen Hitzgraden gewinnt. Ein daraus nach Sorel's Vorschrift bereiteter sechs Monate an der Luft erhärteter Cement enthält Kohlensäure und gab, über Schwefelsäure getrocknet, einen Antheil Wasser bei 100°, einen anderen grösseren Antheil noch zwischen 150 bis 180° ab. Kaltes Wasser entzieht der erhärteten Masse einen Theil, kochendes Wasser alles Chlormagnesium, so dass nur Magnesiahydrat bleibt. Sämmtliche Produkte, das ursprüngliche wie die mit Wasser behandelten, besitzen die Festigkeit des guten Sandsteins, sind schön weiss und politurfähig. Eine ähnliche Mischung von gebrannter Magnesia und

1) J. 1879. 653; 1880. 499 u. 507; 1881. 527; 1883. 642 u. 655.

flüssigem Chlormagnesium verwendet Reinhardt in Würzburg zur Herstellung künstlicher Steine. Unter dem Namen Albolith fabricirt Riemann in Breslau ein hierhergehöriges Produkt aus in Retortenofen gebranntem Magnesit von Frankenstein in Schlesien und Chlormagnesium.

Gyps und Gypsbrennen.

Vorkommen. Der Gyps, wasserhaltiges Calciumsulfat, $CaSO_4 . 2H_2O$, gehört zu den verbreitetsten Mineralien und bildet theils für sich, theils mit dem Anhydrit (Karstenit, $CaSO_4$) Lager und Stöcke, zuweilen sogar ganze Gebirgsstockmassen.

Man unterscheidet folgende Arten des Gypses: 1) Gypsspath (blätteriger Gyps, Frauenglas, Fraueneis, Marieneis, Selenit), worunter sowol der zu Krystallen ausgebildete, als auch der blätterige krystallinische Gyps verstanden ist. 2) Fasergyps (Federweiss), faserig krystallinischer Gyps. Seideglänzend. 3) Schaumgyps (Gypsblüthe), schuppig krystallinischer Gyps. 4) Körniger Gyps von grob- oder feinkörnig krystallinischer Textur, dessen reinste Varietäten den Namen Alabaster führen. 5) Dichter Gyps (Gypsstein), dichte, durchscheinende Massen von splittrigem Bruch. 6) Erdiger Gyps (Gypserde, Gypsgut, Mehlgyps).

Eigenschaften des Gypses. Der krystallisirte Gyps löst sich in 445 Th. Wasser von 14° und 420 Th. von 20,5° auf; die Löslichkeit des Gypses wird durch Gegenwart von Salmiak vermehrt. Gyps, der bei 120 bis 130° bis zum constanten Gewicht erhitzt wurde, löst sich nach Erlenmeyer (als wasserfreies Calciumsulfat) schon in 82 Th. Wasser. Von Wichtigkeit ist sein Verhalten in der Wärme. Die von Graham herrührende Angabe, dass Gyps im luftleeren Raume über Schwefelsäure bis auf 100° erhitzt, die Hälfte seines Wassers verliere und dadurch in die Verbindung $CaSO_4 . H_2O$ (mit 12,8 Proc. Wasser) übergehe, welche mit Wasser nicht erhärtet, ist nach Zeidler irrig. Bei 90° schon entweichen bei längere Zeit fortgesetztem Erhitzen über 15 Proc. Wasser und bei höherer Temperatur entweicht auch der Rest des Wassers, das übrigens nach den Untersuchungen von Zeidler (J. 1866. 346) erst bei einer Steigerung der Temperatur bis auf 170° fortgeht. An der Luft erhitzt beginnt er erst etwas über 100° Wasser zu verlieren, welches noch unter 132° vollständig entweicht. Der seines Wasser zum grössten Theil beraubte Gyps heisst gebrannter Gyps; er hat die Eigenschaft, die beiden Moleküle Wasser, die er durch das Brennen verlor, wieder aufzunehmen und dabei zu erstarren [1]). Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Gypses zum Giessen und zu Mörtel. Der über 204° gebrannte Gyps heisst todtgebrannt, d. h. er hat die Fähigkeit verloren, in gepulvertem Zustand mit Wasser zusammengerührt sofort einen erhärtenden Brei zu bilden, nach einiger Zeit aber erwacht er zu neuem Leben und gibt mit Wasser eine langsam erhärtende Masse. In der Glühhitze erlangt also der Gyps hydraulische Eigenschaften.

Das eine Molekül Wasser des Gypses ist salinisches Wasser und lässt sich demnach durch Salz vertreten; darin liegt der Grund, warum auch das Pulver des ungebrannten Gypses erhärtet, wenn man es, statt mit Wasser, mit der wässerigen Lösung von Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat u. s. w. mengt. Die Erhärtung erfolgt schneller als mit gebranntem Gyps und reinem Wasser; bei Anwendung von Kaliumbitartrat findet das Stocken sofort statt. Die erhärtete Masse gleicht, was Härte und Aussehen betrifft, dem auf gewöhnliche Weise erhärteten Gyps. Bei Anwendung von Kaliumsulfat bildet sich ein Doppelsalz von der Formel ($K_2SO_4 + CaSO_4 + H_2O$), während die Gypsgüsse mit Kaliumbitartrat nichts sind als Gemenge von Weinstein- und Gypskrystallen. Kaliumchlorat und Kaliumnitrat, so wie die Natriumsalze bewirken die Erhärtung des Gypspulvers nicht. Wird auf solche Weise erhärterter Gyps wieder gepulvert und von Neuem mit einer Auflösung von Kaliumsulfat oder Kaliumcarbonat versetzt, so erhärtet er nochmals. Man wird diese Eigenschaft wahrscheinlich in solchen Fällen benutzen

1) Nach Zeidler ist der gebrannte Gyps der Gewerbe, wie er zu Stucco und Gypsgüssen dient, nicht sowol wasserfreier Gyps, als vielmehr Gyps mit $^1/_4$ (= 5,23 Proc.) seines natürlichen Wassergehaltes.

können, wo man genöthigt ist, einen nicht mehr gut erhärtenden alten oder auch zu wenig gebrannten Gyps zu verwenden, indem man ihn statt mit Wasser, mit einer Lösung von Kaliumcarbonat anrührt.

Brennen des Gypses. Das Brennen des Gypes bezweckt die Entwässerung desselben durch Erhitzen. Alle in neuerer Zeit vorgeschlagenen Verbesserungen im Gypsbrennen gründen sich auf die Beobachtung, dass die relative Härte des gebrannten und gegossenen Gypses in geradem Verhältniss zu der Härte des Gypses vor dem Brennen stehe. Die dichten Gypssteine geben demnach wieder harten und dichten Gyps, während die weichen und leichten Steine auch nur weichen Gyps liefern.

Bei in grösserm Maassstabe angestellten Versuchen über das Brennen des Gypses kam Payen zu folgenden Resultaten: a) die niedrigste Temperatur, bei welcher der Gyps noch mit Vortheil gebrannt werden kann, jedoch weit langsamer, ist 80°; b) eine Temperatur von 110 bis 120° genügt, um ihm alles Wasser zu entziehen und ihn im technischen Sinne vollkommen zu brennen; c) um das Brennen gleichförmiger als alle Theilchen der Substanz zu machen, ist es zweckmässig, den Gyps als Pulver oder in kleinen Stückchen anzuwenden. In allen Fällen beabsichtigt man, ein ganz gleichartiges Produkt zu erzielen und nicht ein Gemenge von schlecht gebranntem mit gar- oder mit todtgebranntem Gyps. Es ist demnach die Frage, ob es zweckmässiger sei, den Gyps zerkleinert zu brennen oder in kleinen Stücken, in welchem letzteren Falle grössere Mengen von Brennmaterial erforderlich sind. Zur völligen Verflüchtigung des Krystallwassers genügt allerdings eine Temperatur von 110 bis 120°, es gehört aber auch noch ein pulverförmiger Zustand des Gypses und ein Ausbreiten desselben in Lagen von 6 bis 8 Centim. Höhe dazu; ausserdem muss die Oberfläche des zu brennenden Gypses durch Umrühren und Wenden öfters erneuert werden. Man hat deshalb zweckmässig die Wärme der Gewölbe der Flammen- und Verkohlungsöfen zum Gypsbrennen benutzt, deren strahlende Wärme sich ohne neuen Brennmaterialienverbrauch auf 120° erhalten lässt. Will man nur kleine Mengen Gyps brennen, so bringt man den fein gemahlenen Gyps in einem eisernen Kessel über ein schwaches Kohlenfeuer und rührt so lange, bis die wallende Bewegung der Oberfläche aufgehört hat und eine über den Gyps gehaltene Glasplatte nicht mehr mit Wasserdämpfen beschlägt.

Brennöfen. Im Grossen brennt man den Gyps in Gypsbrennöfen, wobei im Allgemeinen zu bemerken ist, dass man nicht wie beim Brennen des Kalkes die zu brennenden Gypssteine mit Brennmaterial durchschichten kann, weil sonst der Gyps oberflächlich zu Schwefelcalcium ($CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$) reducirt werden würde.

Eine sehr einfache, aber sehr gebräuchliche Construktion eines Gypsofens zeigt Fig. 240; er besteht aus vier starken Mauern *A*, die oben mit einem flachen Gewölbe überspannt sind welches einige Abzugskanäle *a* enthält. In zwei einander gegenüberstehenden Mauern befinden sich die zum Feuern dienenden Schürlöcher. In dem Ofenraum baut man nun die grössern Gypssteine zu kleinen Gewölben oder Feuergassen auf, schüttet darauf den übrigen Gyps und unterhält in den Schürlöchern ein schwaches Feuer mit Reissig. *b* ist eine Oeffnung zum Beschicken und Entleeren des Ofens, die während des Brennens verschlossen wird. Zweckmässig ist der Gypsbrennofen von Scanegatty (Fig. 241). Der innere Raum ist in der Höhe von 0,3 Meter über dem Boden durch das Gewölbe *P* in zwei ungleiche Hälften getheilt. In die obere Abtheilung wird der zu brennende Gyps sowol durch die Thüre *G*, als auch durch die Mundöffnung *H* eingesetzt; sie ist mit einer Anzahl von Zügen versehen. Die untere Abtheilung, der Feuerraum, steht mit der vor dem Ofen gelegenen Feuerung *E* in Verbindung. Der Zug *C* endigt in den Aschenfall unter dem Rost *A*, auf dem ein Steinkohlenfeuer sich befindet. Die Flamme tritt bei *X* unter das durchbrochene Gewölbe *P* und entweicht durch die Oeffnungen c in den Gypsbrennofen. Die sich entwickelnden Wasserdämpfe entweichen durch im obern Theile des Gewölbes befindliche Oeffnungen. Ein solcher Ofen fasst gegen 54 Kubikmeter Gyps. Da bei diesem Ofen das Brennen des Gypses nicht sowol durch die Flamme, als vielmehr durch die heisse Feuerluft geschieht, so lässt sich eine Ueberhitzung leichter vermeiden.

Der in neuerer Zeit aufgekommene Gypsbrennofen von Dumesnil (Fig. 242 im Horizontaldurchschnitt über der Sohle des Brennraumes, und Fig. 243 im Verticaldurchschnitt dargestellt) ist ähnlich dem Ofen von Scanegatty construirt, zeigt aber von diesem wesentliche Verschiedenheiten. Er besteht aus dem untern Theile, welcher die Feuerung enthält und dem darüber befindlichen Brennraume. Ersterer reicht unter den Fussboden hinab und besteht aus dem Aschenfalle *A* mit seiner Thüre *B*, dem Roste *C* und dem Feuerraume *D*, zu welchem letzteren ein Kanal *H* führt. Oben ist der Feuerraum durch ein Gewölbe geschlossen. Seitlich

unterhalb des Gewölbes gehen von dem Feuerraume 12 Kanäle E aus, welche nach oben gebogen sind und die Feuerluft in den Brennraum führen. J ist eine Vertiefung, in welche der Heizer auf der Treppe g h hinabsteigt, wenn er zum Aschenfall gelangen will. Der Brennraum hat das Mauerwerk J aus feuerfesten Steinen zur Basis. Seine innen cylindrische, aussen schwach conische Seitenwand K ist aus zwei Lagen Steinen gebildet und äusserlich mit Gyps bekleidet.

Fig. 240.

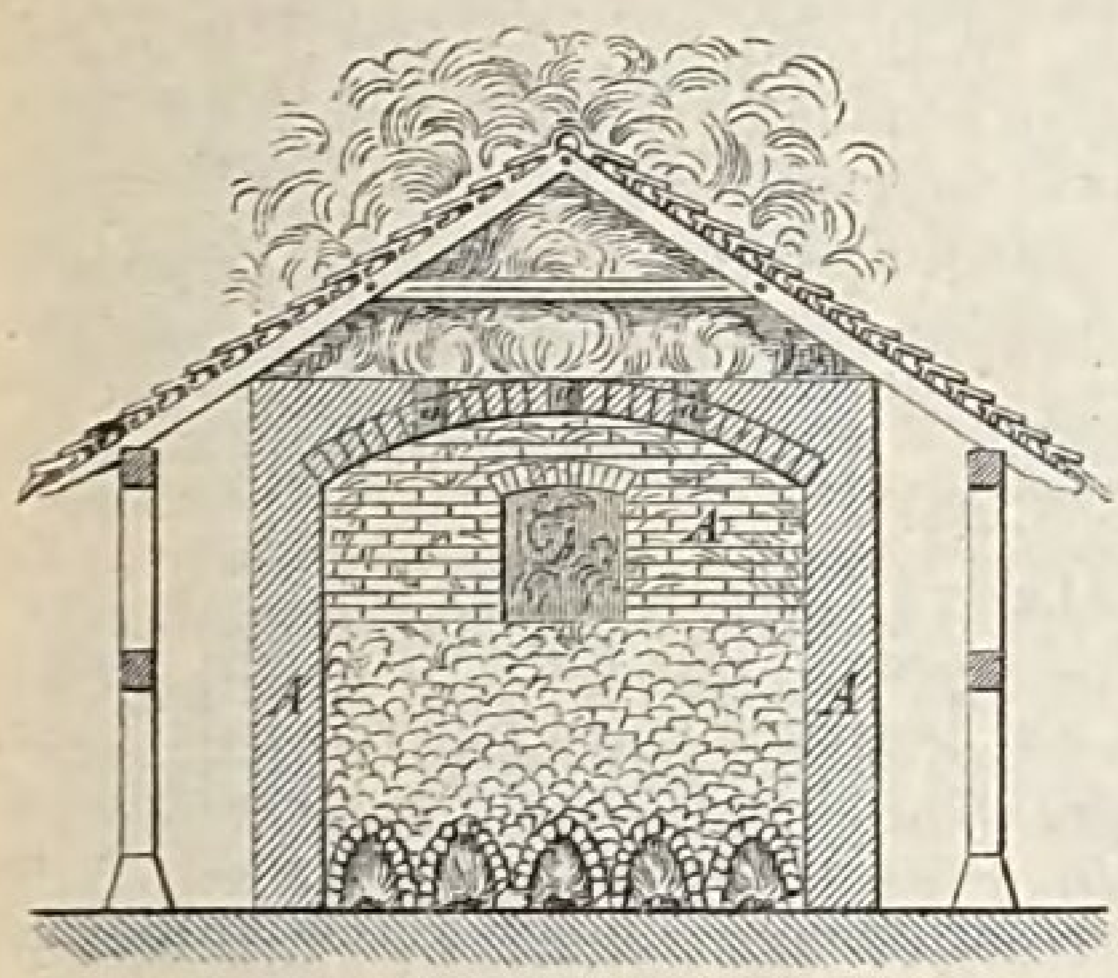


Fig. 241.

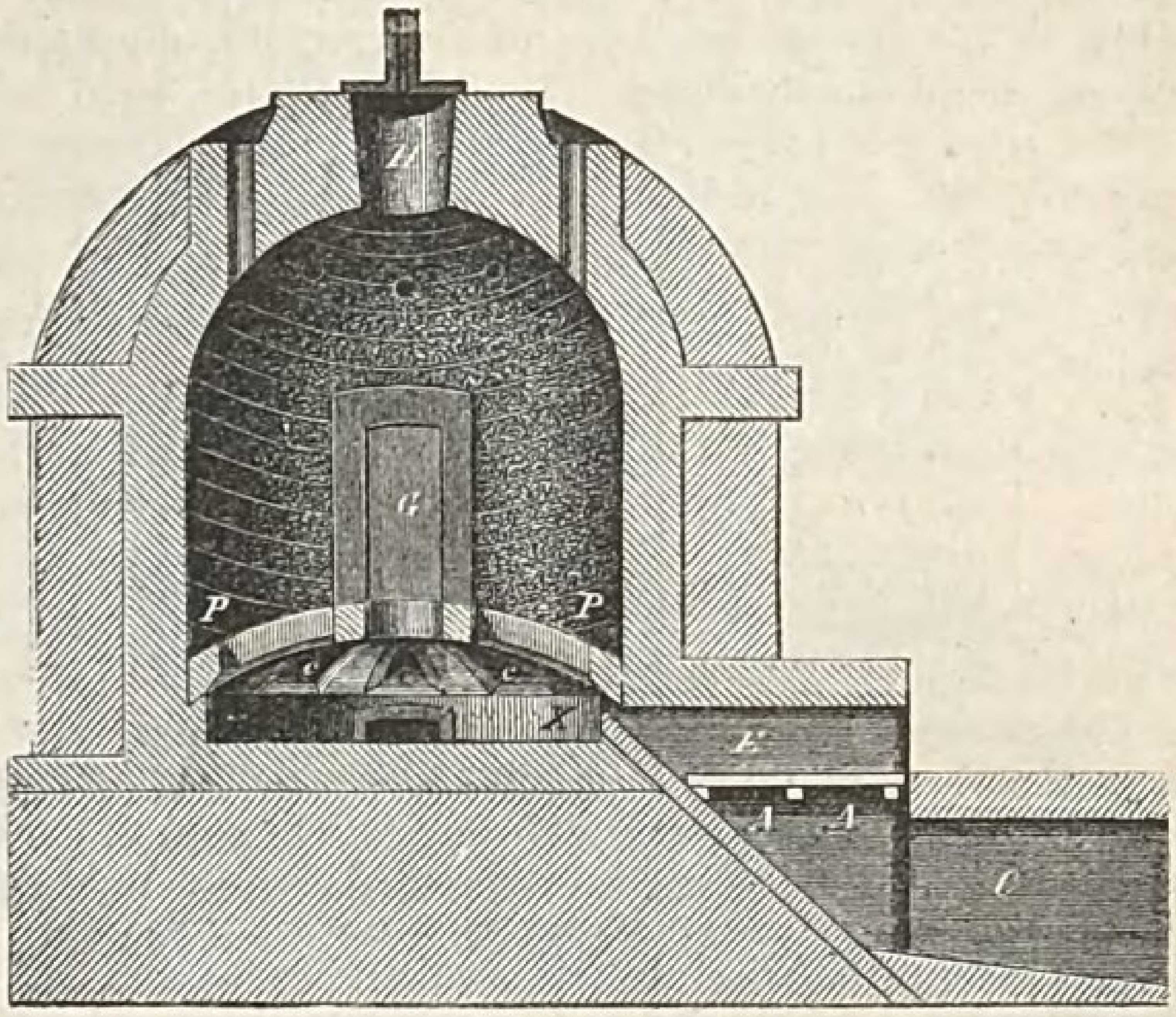


Fig. 242.

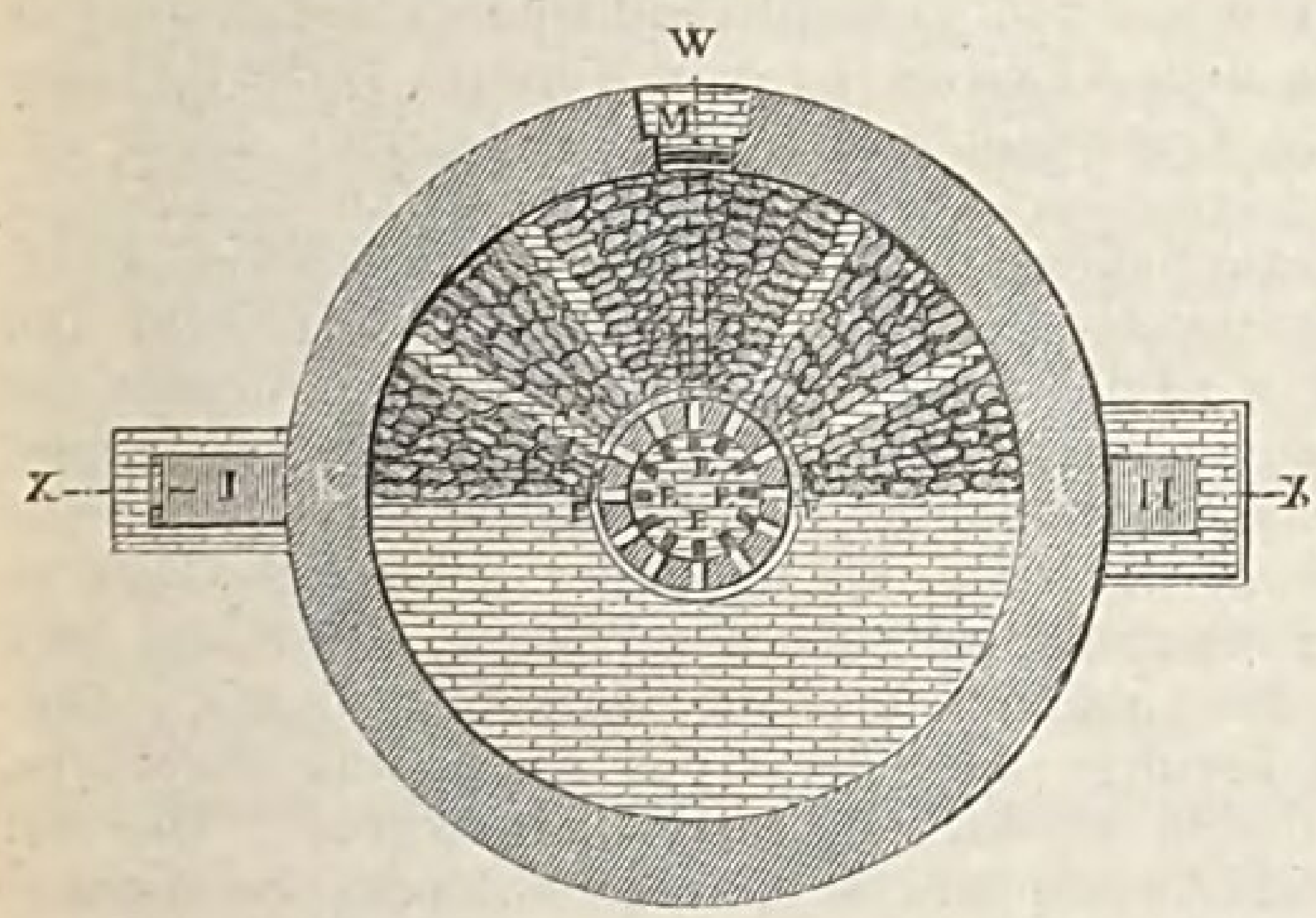
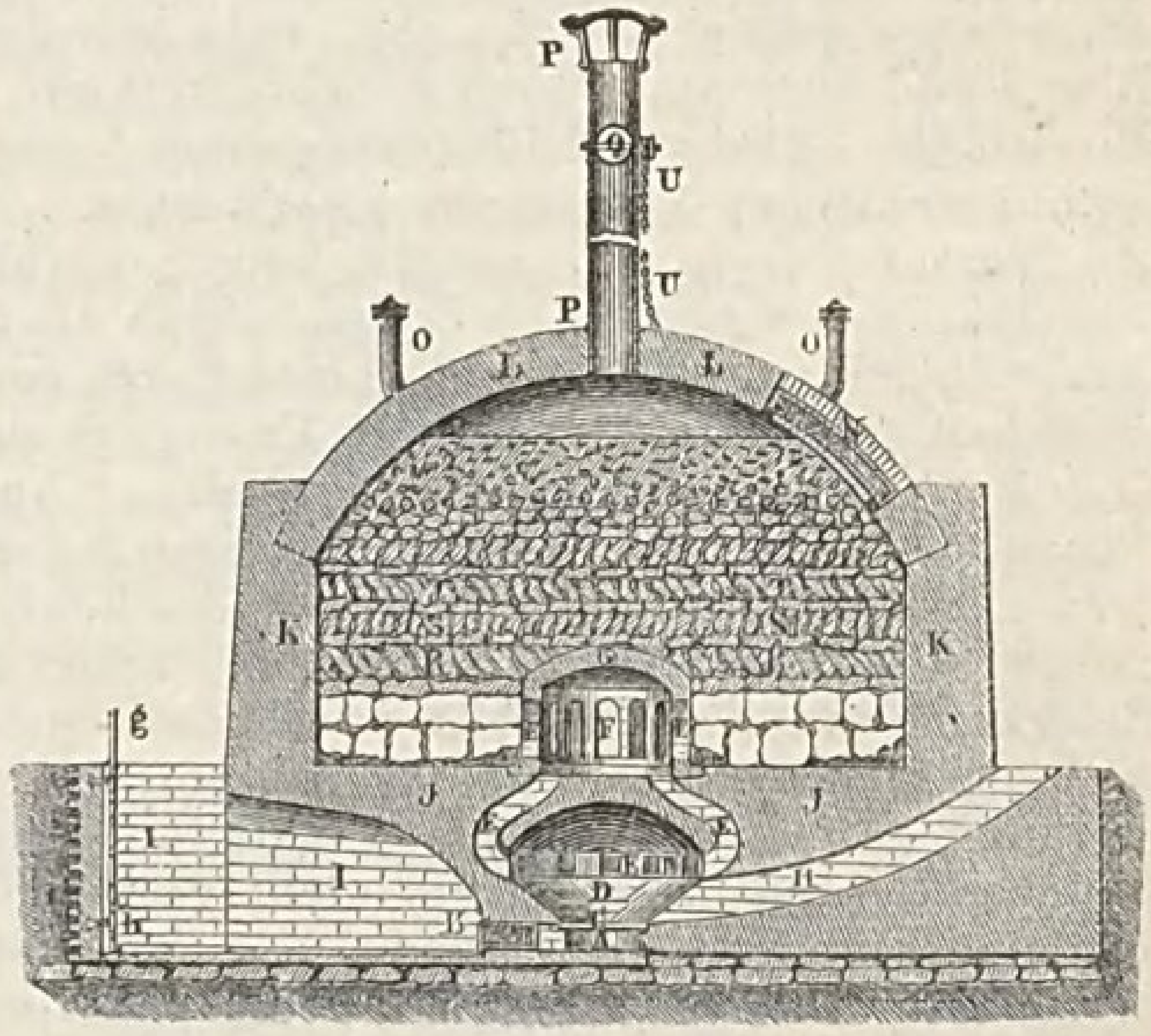


Fig. 243.



Oben ist er durch die gewölbte Decke L begrenzt, welche in ihrer Mitte die eisenblechene Esse P trägt. Diese Esse ist mit einer Klappe Q versehen, welche durch eine Kette U regulirt werden kann. Ausserdem sind noch, symmetrisch um diese vertheilt, vier kleine Zugröhren O angebracht, die man durch aufgelegte Deckel schliessen kann. Diese Röhren dienen dazu, die Hitze in den verschiedenen Theilen des Ofens gleichmässig zu machen. In der Wand des Brennraumes sind, einander gegenüberstehend, zwei Oeffnungen angebracht, eine M in der Seitenwand, welche zum Einbringen der unteren Gypslagen in den Brennraum, sowie beim Entleeren des Ofens benutzt wird, und eine N, welche dazu dient, die oberen Gypslagen in den Brennraum zu bringen. M kann durch eine ausserhalb mit einer Ziegelbedeckung versehene gusseiserne Platte, N durch eine Thüre von starkem Eisenblech verschlossen werden. Als sehr wichtiger Theil, um ringsum im Brennraume ein gleichmässiges Brennen des Gypses zu erzielen, ist auf der Sohle des Brennraumes über den Mündungen der Kanäle E eine cylindrische, im Innern 1 Meter weite Haube von gebrannter Thonmasse angebracht, welche nach oben durch die Kappe G geschlossen

und seitwärts mit 12 Oeffnungen *F* von 0,7 Meter Höhe versehen ist, durch welche die Feuerluft hindurchströmt, um sich zwischen der Gypsmasse zu vertheilen. Um die gleichmässige Vertheilung der Wärme in dem Brennraume zu bewirken, muss der zu brennende Gyps in demselben in geeigneter Art angeordnet werden. Man stellt die Stücke in von der Haube nach der Wand des Brennraumes gehenden Reihen so auf, dass sie auf der schmalen Seite stehen und zwischen ihnen angemessene Zwischenräume bleiben. Vor den Oeffnungen *F* lässt man breitere Zwischenräume frei. Die zweite Lage macht man aus quer über den Reihen der ersten Lage ebenfalls auf die schmale Seite gelegten Gypsstücken. Ueber der zweiten Lage macht man eine dritte ähnlich der ersten, nur dass man vermeidet, die hohlen Räume derselben vertical über denen der ersten Lage anzubringen. In dieser Weise wird mit dem Beschicken des Ofens fortgefahren. Dann wird der bei der Thüre *M* noch freigelassene Raum ebenfalls vollgesetzt und diese Thüre geschlossen. Die weitere Füllung erfolgt durch die Oeffnung *N*, indem man die Gypsstücke auch ferner angemessen aufeinander schichtet und auch oben hin immer kleinere Stücke nimmt. Ist die Beschickung beendet, so setzt man das Feuer in Gang. Während der vier ersten Stunden unterhält man das Feuer gelinde; während der acht folgenden Stunden verstärkt man das Feuer. Nach Verlauf von 12 Stunden hört man mit dem Feuern auf; man schliesst dann alle Oeffnungen und breitet sogleich oben auf dem Gypse im Brennraume 5 bis 6 Kubikmeter grobes Gypspulver aus. Dadurch wird der Zug im Ofen sehr verlangsamt und durch die vorhandene Hitze zugleich dieser pulverförmige Gyps gebrannt. Nachdem der Ofen 12 Stunden lang zur Abkühlung gestanden hat, beginnt man, den gebrannten Gyps herauszuziehen. Neuerdings wird Gyps auch in Oefen mit beweglichen Wagen gebrannt (vgl. J. 1883. 651).

Mahlen des Gypses. Nach dem Brennen wird der Gyps gepulvert, wenn er nicht schon im zerkleinerten Zustande dem Brennen unterworfen wurde. Das Pulvern macht keine Schwierigkeit, da er so weich und mürbe ist, dass er sich fast zwischen den Fingern zerdrücken lässt. Im Kleinen geschieht es durch Zerschlagen mit hölzernen Schlägeln und darauf folgendes Sieben, im Grossen entweder in einer Stampfmühle oder in einer Walzmühle, oder endlich in einer gewöhnlichen Mahlmühle mit horizontalen Steinen, welche ebenso wie eine Mehlmühle beschaffen ist.

Anwendung des Gypses. Der Gyps wird auf mannichfaltige Weise benutzt. Der ungebrannte Gyps findet zuweilen in Stücken als Baustein Anwendung, da indessen der Gyps in Wasser nur schwer löslich, aber nicht unlöslich ist, so löst sich mit der Zeit der Gyps durch Regen und überhaupt durch Feuchtigkeit auf. Der dichte und feste feinkörnige Gyps, besonders der weisse, wird zu Bildhauerarbeiten, zu gedrehten und geschliffenen Gegenständen und zu architektonischen Verzierungen verwendet. Aus dem Alabaster von Volterra verfertigt man zu Florenz Vasen und andere kunstgewerbliche Gegenstände. Dasselbe Material dient zur Fabrikation der römischen Perlen. Auch die faserige Abart des Gypses wird zu Damenhals- und Armschmuck verarbeitet, indem man durch convexes Schleifen sein Schillern zu verstärken sucht. Hier und da gebraucht man den Fasergyps zum Streusande, den späthigen als Polirmittel und zum Putzen von silbernen Gegenständen. Auch wird das feine Gypspulver zur Grundmasse der Pastellfarben und als Zusatz zu gewissen Porzellanmassen verwendet. Ungebrannter Gyps findet ferner Anwendung zur Umwandlung des kohlensauren Ammoniak in schwefelsaures. Eine sehr ausgedehnte und wichtige Anwendung findet sowohl der rohe, als auch der gebrannte Gyps in der Landwirthschaft als Düngemittel, vorzüglich zum Bestreuen der Wiesen, des Klees und anderer Futterkräuter und der Hülsenfrüchte. Man nahm früher an, dass die günstige Einwirkung des Gypses auf die Vegetation darauf beruhe, dass der Gyps Ammoniak absorbire, welches ausserdem auf einem nicht gegypsten Boden wieder verdunstet sein würde. Das bei der Fäulniss sich entwickelnde, sowie das in der Atmosphäre enthaltene kohlensaure Ammon werde fixirt, es zerlege sich mit dem Gypse in der Weise, dass Ammonsulfat und Calciumbicarbonat entsteht. Diese Erklärung der Wirksamkeit der Gypsdüngung ist ungenügend. Untersuchungen von W. Mayer haben gezeigt, dass der Ackerboden durch seinen Thon, sein Eisenoxyd u. s. w. das Ammoniak weit besser und in grösserer Menge fixirt als der Gyps. Wie aus Liebig's Versuchen (1863) folgt, begünstigt der Gyps dadurch die Vegetation, dass er an die Ackererde einen Theil seines Kalkes abgibt und dafür Magnesia und Kali eintauscht; diese Stoffe werden durch Gyps im Boden verbreitbar gemacht. Man hat sich ferner zu erinnern, dass Gypspulver, auch von ungebranntem Gypse, mit Lösungen gewisser Kaliumsalze zusammengebracht, zu einer Masse erstarrt, in welcher das Kalium in schwer löslicher Form enthalten ist, und man wird diese Eigenschaft des Gypses bei der Aufstellung einer Theorie der Gypsdüngung nicht hoch genug anschlagen können.

Gypsabgüsse. Die Anwendung des Gypses zum Giessen und zu Abdrücken ist eine sehr beliebte zur Nachahmung und Vervielfältigung von Gegenständen. Man bedient sich hierzu eines dünnen Breies aus 1 Th. gebranntem Gypse und $2^1/_2$ Th.

Wasser; obgleich der Gyps durch das Brennen nur gegen 20 Proc. verliert, so ist er doch noch im Stande, mit 2½ Th. Wasser einen harten Brei zu geben, weil durch die entstehenden Gypskrystalle ($CaSO_4 . 2H_2O$) das übrige Wasser mechanisch eingeschlossen wird. Das Erhärten des Gypses erfolgt bei gut gebranntem Gypse in 1 bis 2 Minuten und unter geringer Erwärmung. Die Herstellung von Gypsabgüssen ist nach der Gestalt der Gegenstände mehr oder weniger schwierig. Die angewendeten Formen sind häufig selbst aus Gyps angefertigt und werden, um das Anhaften des eingegossenen Gypses zu verhindern, mit Oel getränkt. Um die Unbequemlichkeit harter Formen zu umgehen, bedient man sich auch elastischer Leimformen. Oft auch benutzt man Formen von Gyps als Modell zum Giessen von Zink und Bronze oder zur Vervielfältigung galvanoplastischer Gegenstände, zu Modellen in der Porzellan- und Fayencefabrikation u. s. w. Der gegossene Gyps wird auch unter anderm gebraucht, um die Böden von Oelfässern zu bekleiden. In der chirurgischen Praxis, namentlich bei der Behandlung von Knochenbrüchen findet der Gypsverband gegenwärtig die ausgedehnteste Anwendung.

Um das Erhärten des Gypsbreies zu verzögern, gibt man ihm einen Zusatz von Leim, welcher ausserdem dem Gyps grössere Härte, einen gewissen Grad von Durchscheinenheit und ein marmorähnliches Ansehen ertheilt. Den so gemischten Gyps wendet man hauptsächlich zu architektonischen Verzierungen, die unter dem Namen Stucco (Stuck, Gypsmarmor) bekannt sind, an. Zu diesem Zwecke wird der Gyps mit Leimwasser, welchem man etwas Zinkvitriollösung zugesetzt hat, angerührt und auf das Mauerwerk aufgetragen. Nach dem Trocknen wird der Ueberzug mit Bimsstein abgeschliffen. Auf die trockne Oberfläche trägt man eine neue Lage Gyps, die mit stärkerem Leimwasser angemacht ist, auf, polirt dann die völlig trocken gewordene Oberfläche mit Tripel und Leinwandballen und tränkt dann dieselbe mit Olivenöl. Um gefärbten Gypsmarmor darzustellen, rührt man den Gyps mit Farben, wie mit Colcothar, Russ, Indig, Mennige u. s. w., an oder macht aus dem gefärbten Gypse Kuchen, welche man übereinander legt und durchschneidet, um gebänderten Gyps zu erzeugen. Kuhlmann empfiehlt die Anwendung einer Lösung von Kaliummanganat, mit welcher man den Gyps anrührt, um sehr schön gefärbte künstliche Steine zu erhalten. Ein Gemisch von feinem Gyps und gepulvertem Frauenspath (Gypsspath) mit Leimwasser gibt die in neuerer Zeit vielfach zu ornamentalen Zwecken angewendete Scaliogla (von scaglia, Schuppe, Rinde). Der Gyps (namentlich unter dem Namen Annalin [*pearl hardening*]) wird auch in grosser Menge in der Papierfabrikation als mineralisches Lumpensurrogat, als Füllstoff, verwendet; ebenso ferner in der Appretur der Gewebe. Zu letzterem Zweck wird zuweilen ein thonerdehaltiger Gyps dadurch bereitet, dass man 40 Kilogrm. Alaun und 20 Kilogrm. gebrannten Kalk mit 200 bis 250 Liter Wasser übergiesst, tüchtig umrührt und das Ganze etwa 24 Stunden lang stehen lässt. Es bildet sich ein Gemisch von Gyps und Calciumaluminat, während Kaliumsulfat in der Lösung bleibt.

Härten des Gypses.

Der Gyps lässt sich auf verschiedene Weise härten. Eine der ältesten Methoden besteht darin, das Pulver von gebranntem Gyps mit Lösungen von Leim oder arabischem Gummi anzurühren und auch den fertigen gegossenen und abgetrockneten Gegenstand in derartige Lösungen zu tauchen. Später adoptirte man zur Herstellung des sogenannten Alaungypses (französischer Stuck, Marmorcement, *plâtre gluné*) das Verfahren, Gypsgegenstände in eine Auflösung von 600 Grm. Alaun in 3 Liter Wasser zu tauchen, sie 15 bis 30 Minuten darin zu lassen, dann herauszunehmen und über den erkalteten Gegenstand Alaunlösung zu schütten, so dass er mit einer Krystallschicht überzogen ist, ihn trocknen zu lassen, mit Sandpapier zu poliren und endlich mit einem feuchten Tuche die letzte Politur zu geben. Dieses Verfahren wurde später dahin vereinfacht, dass man gebrannte Gypsstücke, so wie sie aus dem Ofen kommen, mit Alaunlösung tränkt oder gepulverten Gyps mit Alaunlösung anrührt und dann nach dem Trocknen zum zweiten Male brennt. Der Alaungyps erstarrt nach dem Mahlen so leicht wie gewöhnlicher Gyps. Die Härte des Produkts tritt dann erst hervor, wenn man das Pulver anstatt mit Wasser mit Alaunlösung anmacht. Nach diesem Verfahren hergestellte Gypsgegenstände erhalten durch vollständiges Trocknen die Härte und das Durchscheinende des Marmors und

Alabasters. Die Härte wird weder durch kaltes noch durch siedendes Wasser vermindert. Das Pariancement ist durch Borax gehärteter Gyps; zu dem Ende befeuchtet man die gebrannten Gypsstücke mit einer Lösung von 1 Th. Borax in 9 Th. Wasser durch und durch, glüht sie sechs Stunden lang und mahlt sie hierauf. Noch besser soll der Erfolg sein, wenn man dieser Lösung 1 Th. Weinstein und die doppelte Wassermenge zusetzt.

Das Härten von Gyps mit Wasserglaslösung ist, wie bereits erwähnt, nur schwierig auszuführen. Bessere Resultate erhält man mit Anhydrit oder mit dem ihm sich gleich verhaltenden starkgebrannten Gyps. In neuerer Zeit ist auch die Kieselfluorwasserstoffsäure (für sich oder als Kieselfluorkalium) zu gleichem Zwecke vorgeschlagen worden. Das Erhärten des Gypses wird (nach C. Puscher) verzögert, wenn man dem gebrannten Gypspulver 2 bis 4 Proc. Eibischwurzelpulver zufügt und die Mischung mit 40 Proc. Wasser zum Teige knetet.

Von den vorstehenden Methoden unterscheiden sich wesentlich diejenigen, die eine Härtung des Gypses nicht durch Zusatz eines andern Stoffes, sondern durch eigenthümliche Behandlung des Gypses erstreben. Hierher gehört das Verfahren von Fissot, welches sich indessen nur zur Umwandlung der Gypsblöcke in künstlich gehärtete Steine zu Bauzwecken eignet; nach diesem Verfahren gibt man dem rohen Gypsblocke die gewünschte Gestalt, bringt ihn in den Brennofen, lässt ihn nach dem Brennen erkalten und taucht ihn dann $^1/_2$ Minute lang unter Wasser; nachdem er einige Sekunden der Luft ausgesetzt, taucht man ihn 1 bis 2 Minuten lang in Wasser; an der Luft nimmt er nach dieser Behandlung eine grosse Härte an. Wie es scheint, beruht dieses Verfahren auf einer vermehrten Aufeinanderkittung der einzelnen Theilchen durch Krystallisation. Völlig fertig gemachte und getrocknete Gypsgegenstände nehmen, wenn sie mit Stearinsäure oder mit Paraffin, welche vorher zweckmässig in Petroleumäther gelöst werden, getränkt worden sind, einen gewissen Grad von Durchscheinenheit und durch Reibung gute Politur an, so dass sie dem mit Wachs getränkten Meerschaum ähneln. Da hierbei vollkommene Reinheit der Gypsmasse unerlässlich ist, so ist es, da ohnehin das Verfahren nur bei kleinen Gegenständen Anwendung finden kann, am besten, Gypsspath anzuwenden und ihn während des Brennens vor jeder Beimengung von Unreinigkeit zu verwahren. Um der Masse ein besonders warmes Ansehen zu geben, gibt man dem Paraffin oder der Stearinsäure durch Zusatz von etwas Gummigutt und Drachenblut eine schwach röthlichgelbe Färbung. Unlängst hat man zum Ueberziehen von Gypssachen eine Auflösung von Wachs in Schwefelkohlenstoff in Vorschlag gebracht. Gyps in Wasser zertheilt und mit gewöhnlichem fettlöschendem Kalk gemischt, macht letzteren hydraulisch. Auf dieser Eigenschaft beruht die Bereitung von Gypscement, namentlich von Scott's Selenitmörtel (vgl. S. 495).

Um Gypsabgüsse abwaschbar zu machen, tränkt man sie mit Barytwasser, wo sich Baryumsulfat und Aetzkalk bilden, welcher letztere an der Luft bald in Carbonat übergeht, oder mit Kaliwasserglas; die so behandelten Abgüsse werden nach dem Trocknen zum Schutze noch mit einer weingeistigen Seifenlösung überzogen. Zu gleichem Zwecke wendet G. Leuchs (in Nürnberg) Barytkalkwasser und F. Filsinger (in Dresden) erst Barytwasser, dann gesättigte Borsäurelösung an (J. 1878. 726).

Der unter Aufwand von viel Reclame in den Handel gebrachte Tripolith ist lediglich ein durch etwas Kalk- und Magnesiacarbonat und Sand verunreinigter Gypsstein, welcher mit etwa 0,1 seines Gewichtes Kohle oder Koks mässig gebrannt worden ist. Seine Eigenschaften stimmen auch im Wesentlichen mit denen des gebrannten Gypses überein (vgl. J. 1881. 554; 1884. 719).

V. Abschnitt.

Vegetabilische Rohstoffe und deren Verarbeitung.

Technologie der Pflanzenfaser.

Pflanzenfaser. Die Pflanzenfaser $C_6H_{10}O_5$ [1]) ist derjenige Stoff, der das Gewebe der Pflanzen bildet und in den verschiedensten Formen in den Pflanzen vorkommt. In grösster Menge findet er sich mit incrustirender Substanz durchdrungen im Holze und bildet die Holzfaser, in langen Faden oder Büscheln bildet er den Flachs (Lein), den Hanf, die Nesselfäden und die Baumwolle, welche Substanzen die technisch so überaus wichtige Gruppe der Gespinnstfasern bilden und zur Fabrikation der Gespinnste und Gewebe, des Papiers und der Schiessbaumwolle dienen. Mit Schwefelsäure behandelt, geht er in Dextrose (Glycose) über, worauf die Verwendung der Cellulose zur Spiritusdarstellung beruht.

Diejenigen Pflanzentheile, welche als Gespinnstfaser verarbeitet werden, stellen Faserbündel dar, die fest, geschmeidig, spaltbar und womöglich bleichbar sein müssen. Diesen vier Eigenschaften entsprechen in hervorragendem Grade zunächst der Flachs, der Hanf und die Baumwolle, dann, wiewohl in schwächerem Maasse, einige der unten zu erwähnenden Flachs- und Hanfsurrogate, die erst durch die internationalen Industrieausstellungen der beiden letzten Decennien in weiteren Kreisen bekannt geworden sind.

Flachs.

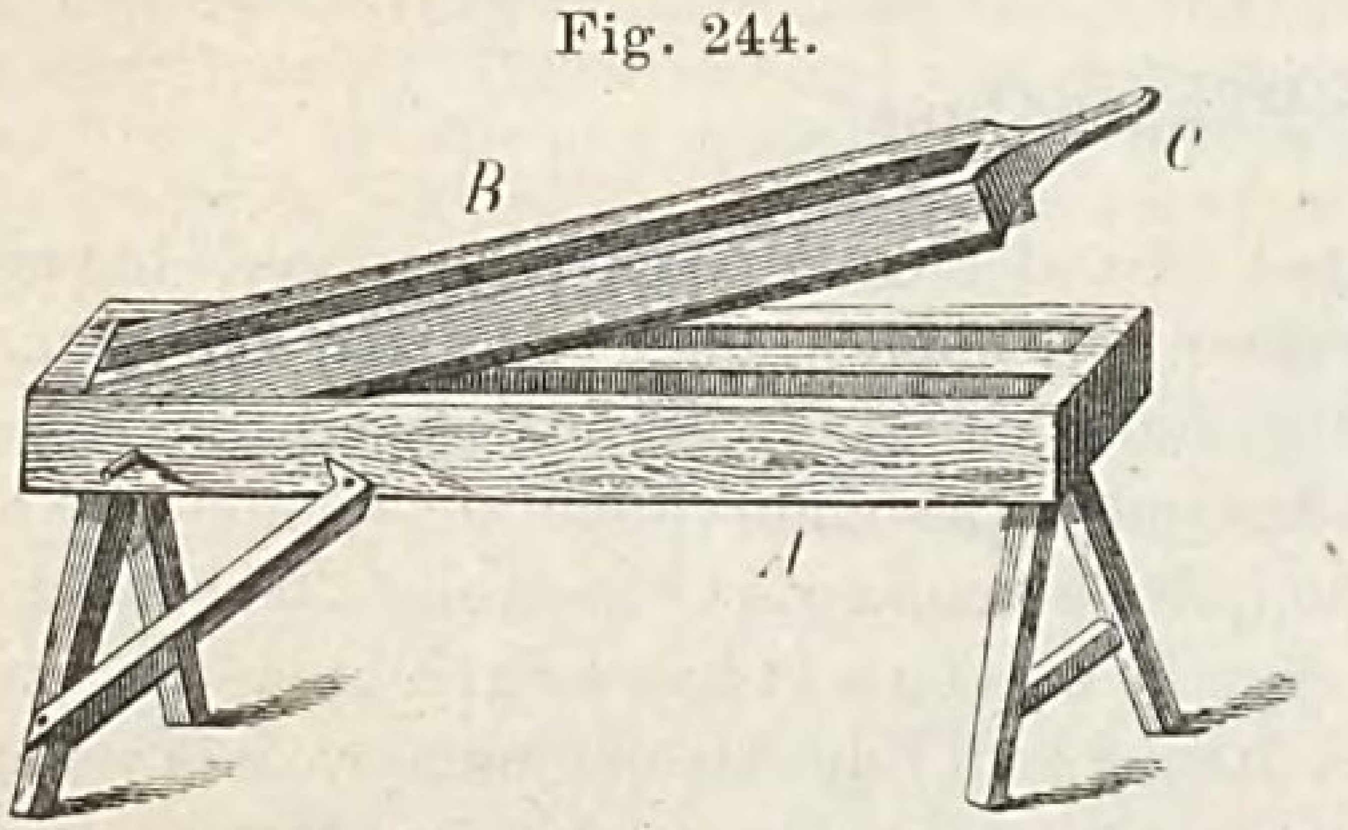
Flachs. Der Flachs ist die zum Spinnen vorgerichtete Faser der Leinpflanze *(Linum usitatissimum)*, einer Pflanze aus der Familie der Caryophylleen. Nach dem Trocknen werden die Pflanzen auf der Flachsraufe, einem Kamme mit eisernen Hakenzähnen (dem Riffelkamm oder Reffkamm), geriffelt, d. h. die Samenkapseln abgerissen, dann aber der Flachs in handdicke Bündel gebunden und der Rotte übergeben. Die in dem Lein enthaltenen Fasern, welche den Flachs bilden, liegen unter der Rinde der Pflanze und zwar durch eine gummiartige Substanz (nach J. Kolb Pektose) zusammengeleimt oder verkittet, welche daraus entfernt werden muss, so dass durch die nachfolgende mechanische Behandlung die spinnbaren Fasern isolirt werden können, ohne übermässig beschädigt zu werden. Dies geschieht durch das Rösten oder Rösten desselben. Rotten, deren Zweck nach J. Kolb das Hervorrufen der Pektin-

1) Man pflegt die Pflanzenfaser auch Cellulose zu nennen. In der Technologie versteht man aber unter „Cellulose“ oder Zellstoff allgemein den sogenannten „chemischen Holzstoff“ (siehe Papierfabrikation).

gährung ist, wodurch das Pektin in Pektinsäure übergeht. Behufs des Röstens bringt man die Flachsstengel in Wasser und hält sie durch aufgelegte schwere Körper unter der Oberfläche des Wassers, bis eine Art von Fäulniss eingetreten ist, welche diejenigen Stoffe, von welchen die Faser zusammengehalten wird, nicht aber die Faser selbst zerstört (die Wasserröste). Zuweilen setzt man die geriffelten Stengel, in dünnen Lagen auf Feldern ausgebreitet, den Einflüssen der Atmosphäre aus und ersetzt den fehlenden Regen durch fleissiges Begiessen mit Wasser (Thauröste, Landrotte, Luftrotte). Beide Verfahren sind langwierig und ungesund, weil durch die bei der Fäulniss sich entwickelnden Gasarten die Umgegend vergiftet, durch die Wasserröste ausserdem das Wasser verdorben und zur Erhaltung des Lebens von Fischen untauglich wird; sie werden aber noch fast ausschliesslich angewandt.

Brechen des Flachses. Im gerotteten Zustande besteht der Flachs aus Cellulose und Pektinsäure. Nach beendigtem Rösten und Dörren sucht man die Fasern von der Hülse und dem durch das Rösten mürbe gewordenen Kern zu trennen, was durch das Brechen, Schwingen und Hecheln geschieht. Durch das Brechen werden die holzigen Theile zerklopft (gebrochen), das Bast widersteht durch seine grössere Zähigkeit und bleibt fast unversehrt. Das Werkzeug, dessen man sich zum Brechen bedient, besteht (Fig. 244) aus zwei ineinandergreifenden Theilen; der obere *B* (der Deckel oder Schlegel) wird aus zwei Holzschienen gebildet, die an dem einen Ende so mit einem Untergestell verbunden sind, dass sie sich wie in einem Gelenke bewegen lassen. Diese beiden Holzschienen laufen nach unten messerschneidenartig zu und vereinigen sich in dem Handgriffe *C*. Das Untergestell *A* ist der ganzen Länge nach in zwei durchgehende Rinnen ausgeschnitten, die so beschaffen sind, dass die Latten des Deckels bei der niedergehenden Bewegung sich genau in die Rinnen des unteren Theiles (der Lade) hineinlegen.

Fig. 244.



Indem der Arbeiter abwechselnd den Deckel aufhebt und schnell wieder niederstösst, bringt er zu gleicher Zeit ein Büschel Flachs quer über die Lade, welches zwischen den Latten des Deckels und den Rinnen der Lade zerknickt und zerquetscht wird, da es allmählich der Länge nach fortgezogen wird. Die holzigen Theile, die Schebe oder Ahne fallen theils von selbst, theils werden sie nach beendigtem Brechen zum grossen Theil durch Ausschütteln entfernt. Dieses alte Verfahren wird mehr und mehr durch Maschinenarbeit ersetzt. Nach dem Schwingen oder Ribben

Hecheln des Flachses. soll die letzte Arbeit der Flachszurichtung, das Hecheln, die Schebeüberreste vollständig entfernen, den Bast in die einzelnen, zum grössten Theil noch bänderartig zusammenhängenden Flachsfasern spalten, die kurzen Fasern absondern und die langen Fasern glatt und parallel legen. Die dazu verwendete Hechel besteht aus feinen spitzen Stahlzinken, welche auf einem festen Holzboden befestigt sind. Man schlägt den Flachs handvollweise durch die Hecheln und zwar zuerst durch die gröberen, zuletzt durch die feinsten.

Gewirre oder Hede. Die von den Zähnen der Hechel zurückgehaltenen kürzeren Fasern nennt man das Gewirre (daraus verdorben die Worte Werrig oder Werg) oder die Hede, die zur Seilerarbeit zu geringerem Gespinnst verwendet werden kann.

Ausbeute an Flachs. Der durchschnittliche Ertrag an geschwungenem Flachs und Leinsamen beträgt für die Hektare 492 Kilogrm. Flachs und 440 Kilogrm. Leinsamen.

100 Kilogrm. gerösteter und gedörrter Flachs

wiegen nach dem Brechen		45 bis 48 Kilogrm.
„ „ „ Schwingen oder Ribben		15 bis 25 „
„ „ „ Hecheln		10 „

Dabei erhält man 5 bis 10 Kilogrm. Schwingwerg und 5 bis 15 Kilogrm. Hechelwerg.

Spinnen und Weben des Flachses. Die Aufgabe der Spinnerei ist, die Fasern des gehechelten Flachses so auszuziehen, dass sie einen Faden von möglichst gleicher Dicke bilden, und dann diesem Faden die Drehung zu geben. Beim Weben des Garnes werden Fäden parallel neben einander aufgespannt (die Kette) und durch dieselben Fäden so rechtwinklig geführt (der Einschuss, Schuss, Einschlag), dass dichte Gewebe entstehen, die man mit dem Namen leinene Zeuge zusammenfasst. Die wichtigsten Leinwandsorten sind ohne Zweifel

die glatten weissen, welche die Namen Leinwand, Leinen oder Linnen führen. Doch werden auch geköperte und gemusterte häufig angewendet.

Appretur. Die fertigen Zeuge werden gebleicht und dann, um ihnen ein gefälliges Ansehen zu geben, appretirt. Die Appretur zerfällt in das Stärken, Glätten und Pressen. Durch das Stärken wird die Leinwand steif und zur Annahme des Glanzes geeignet. Das Glätten und Pressen geschieht entweder auf Mangen oder Rollen oder vermittels eines aus 3 bis 5 Walzen bestehenden Kalanders. Der Zusatz von Magnesiasalzen (Bittersalz und Chlormagnesium) zum Appretiren der Leinwand und noch mehr der Baumwollstoffe ist leider im Zunehmen begriffen. — Von dem Bleichen der leinenen Zeuge wird weiter unten die Rede sein.

Hanf und andere weniger wichtige Gespinnstpflanzen.

Hanf. Der Hanf *(Cannabis sativa)* wird hauptsächlich wegen des Bastes seiner Stengel angebaut. Der daraus gewonnene Faden ist zwar etwas grob, hat aber dafür ganz besondere Festigkeit und lässt sich daher kaum durch ein anderes Material zu Tauwerk und Segeltuch ersetzen. Nicht minder wird aber auch das Hanfgespinnst zu häuslichem Gebrauch vielfach verwendet. Die Verarbeitung der Hanfstengel stimmt im Wesentlichen mit jener des Flachses überein. Der Hanf wird nämlich in Wasser geröstet, getrocknet, gebrochen und zerquetscht. Der geriebene Hanf heisst Reinhanf, der seiner Länge wegen beim Spinnen Schwierigkeiten darbietet und deshalb in 2 bis 3 Theile zerrissen wird, was man Stossen nennt. Hierauf folgt das Schwingen und Hecheln.

Andere Gespinnstpflanzen. Seit einer Reihe von Jahren sind verschiedene, meist ausländische Faserstoffe als Stellvertreter des Flachses und Hanfes in die europäische Industrie eingeführt worden. Die hauptsächlichsten derselben sind folgende:

Stengelfasern:

1) Chinesisches Gras (Chinagras, Tschuma), die Faser von *Urtica s. Boehmeria nivea* und *heterophylla*, welche in China und Ostindien, in Mexiko und dem Mississippithale, auf Cuba, in der Wolgaebene Russlands, im südlichen Frankreich und in Algier angebaut werden. Die in China gebräuchliche Herstellung der Fäden ist insofern bemerkenswerth, als die Fäden nicht gesponnen, sondern durch Aneinanderstückeln einzelner, Ende bei Ende gelegter und durch Rollen unter der Hand vereinigter Fasern gebildet werden; sie erscheinen daher glatt und nicht gedreht und bieten deshalb einen eigenthümlichen Glanz dar. Es dient zur Herstellung des schönen Gewebes, das unter dem Namen Grasleinen oder *China grass-cloth* bekannt ist. Das Rohmaterial, von Hause aus grünlich oder braun, lässt sich bleichen und nimmt dann alle Farben an (vgl. J 1883. 1040; 1884. 1098).

2) Die grosse Nessel, *Urtica dioïca*, liefert einen feinen Bast, aus welchem das Nesseltuch hergestellt wird.

3) Ramêehanf oder Ramié von *Urtica s. Boehmeria utilis*, eine Nesselart, die auf Borneo, Java, Sumatra und anderen Inseln des indischen Archipels, in neuerer Zeit auch in der Union und versuchsweise in Deutschland angebaut wird. Er ist 1 bis 2 Meter lang, gelblichweiss, von der Feinheit rein geschwungenen groben Flachses, aber fast glanzlos und steif.

4) Rheahanf (Kankhura- oder Kaluihanf), *Urtica s. Rhea tenacissima*, aus Ostindien. Hat nicht viel Werth als Gespinnstfaser.

5) Jutehanf *(paut-hemp)*, von der in Ostindien und China einheimischen Gemüselinde, *Corchorus capsularis*, *C. textilis*, *C. olitorius*, *C. siliquosus*, *C. decemangulatus*, *C. fuscus* u. s. w. Das Gespinnstmaterial ist ein brauner, grober und langer Faserstoff, der hauptsächlich aus den Häfen Bengalens eingeführt in Europa zu dickem Garne versponnen wird, woraus man Sack- und Packtuch (Gunny), Segeltuch, Zwillich, Drillich und Fussdecken, neuerdings auch Fenstervorhänge u. dgl. webt. Zu Tauwerk kann die Jute den Hanf nicht ersetzen, da sie zu wenig Festigkeit besitzt und im Wasser leicht fault. (Die Stoppeln der Jutepflanzen, die sogenannten *Root-Cuttings*, kommen als Material der Papierfabrikation in den Handel)[1].

6) Gambo- oder Hibiscushanf (Bombayhanf oder Umbaree), von *Hibiscus cannabinus*, deren Bastfasern man von dem Holze durch Rösten und Pochen absondert: man fertigt daraus in England Tauwerk.

1) In England wurden an Jute eingeführt

1861	41 000	Tonnen
1871	122 600	„
1878	230 100	„

Auch in Deutschland werden jetzt grosse Mengen Jute verarbeitet.

7) Sunnhanf (Janapam oder ostindischer Hanf), von *Crotalaria juncea*, ist dem gewöhnlichen Hanfe sehr ähnlich, steht ihm aber an Festigkeit und Länge der Fasern nach.

8) Alleghanyhanf von *Laportea pustulata*, eine im Alleghanygebirge in der Union vorkommende Gespinnstpflanze, deren Cultur weniger mühsam und kostspielig ist als die der Leinpflanze.

Blattfasern:

9) Neuseeländischer Flachs, *Phormium tenax*, eine in Neuseeland einheimische Gespinnstpflanze (Korati oder Korere), deren Blätter zahlreiche gerade Längenfasern von ziemlicher Feinheit, weisser Farbe und Seidenglanze enthalten. Das zubereitete Material ist dem gewöhnlichen Glanze ähnlich, jedoch härter, steifer und rauher.

10) Aloëhanf (Pitta oder Pite) kommt aus Peru, Westindien, Mexiko und Ostindien und besteht aus den gereinigten Fasern der Blätter mehrerer Agavearten, wie *A. americana*, *A. vivipara*, *A. foetida* u. dgl. Er ist gelblichweiss und wird hauptsächlich zu Seilerwaaren verarbeitet.

11) Manilahanf (Pinafaser oder Abaka) kommt von *Musa textilis*, *M. troglodytarum* und *M. paradisiaca*, die in Ostindien und mehreren Inseln des indischen Archipels wachsen. Er kommt im Handel vor in gelblichweissen oder bräunlichgelben Fasern von 1,3 bis 2,2 Meter Länge, die zum Theil in bastähnlichen Streifen vereinigt sind, durch Hecheln aber fein zertheilt dargestellt werden können. Die weisse Sorte zeigt nach dem Hecheln einen Seidenglanz und wird zu Glockenzügen, Taschen u. dergl. verarbeitet, auch zuweilen als Einschuss in Möbeldamaste verwendet. Die geringeren oder gefärbten Sorten Manilahanf dienen zu Seilerarbeiten.

12) Ananashanf (oder Pinna) kommt aus Westindien, Central- und Südamerika und besteht aus den Bastfasern der gewöhnlichen Ananas (*Ananassa sativa s. Bromelia ananas*) und anderen Ananasarten. Er eignet sich ziemlich gut zu feinen Geweben.

13) Pikabahanf (oder Piassava), aus den Blättern der *Attalia funifera*, einer in Brasilien wachsenden Palme, wird zu Seilerwaaren, zu Strassen- und Schiffsbesen, Schrubbern u. s. w. (u. a. in der Piassavawaaren-Fabrik von Schacht u. Co. in Lübeck) verarbeitet.

Fasern aus Fruchthüllen:

14) Kokosnussfaser (Coir oder Kair) ist der rothbraune Faserstoff, mit welchem die Schale der Kokosnüsse (von *Cocos nucifera*) äusserlich umhüllt ist. Sie besitzt grosse Elasticität und Stärke und wird zu Seilen, Teppichen, Matten, Flechtwerken u. s. w. verarbeitet (vgl. J. 1871. 737).

Baumwolle.

Baumwolle. Die Baumwolle oder Cotton ist die Samenwolle der Früchte mehrerer Staudengewächse aus der Gattung *Gossypium*, welche in allen Ländern des Gürtels zwischen der tropischen Zone und gemässigten, besonders in den Südstaaten der nordamerikanischen Union (Alabama, Mississippi, Georgia, Süd-Carolina, Tenessee, Louisiana, Arkansas, Florida, Texas), Mexiko, Brasilien, Westindien, Ostindien, Algerien, Aegypten, Australien (Queensland), der Türkei (Macedonien, Thessalien, Candia), Neapel (z. B. in der Ebene von Salerno), Sicilien, Malta, Spanien (in Andalusien), in der Krim, in Griechenland u. s. w. angebaut werden. Die Frucht besteht aus einer drei- bis fünffächerigen Kapsel von der Grösse einer welschen Nuss, in der sich die erbsengrossen schwarzen Samen von weissem Wollflaum umgeben befinden. In einer Art von Baumwollenstaude (*Gossypium religiosum*) ist die Baumwolle gelb gefärbt; sie wird von den Chinesen zur Fabrikation des Nanking angewendet. Wenn die Kapseln reif sind, so platzen sie auf und die Wolle tritt heraus; in jeder Zelle liegt ein Büschel Baumwolle, deren Fasern an den Samen festsitzen.

So wie die Baumwolle nach Europa kommt, hat sie schon an ihren Erzeugungsorten eine vorläufige Reinigung erlitten, indem sie egrenirt, d. h. von den Samenkörnern befreit worden ist. Wollte man die Baumwolle mit dem Samen verpacken, so würde dieselbe schmutzig und ölig und zum Verspinnen untauglich werden. Man benutzt die Baumwollsamen zum Verfüttern, zum Düngen und zur Oelbereitung (s. d.).

Arten der Baumwolle. Man unterscheidet die Baumwolle nach den Ländern und nach den Stapelplätzen als nordamerikanische (Sea Island oder lange Georgia, Orleans, Upland,

Luisiana, Alabama, Tenessee, Georgia, Virginia), südamerikanische (Fernambuk, Siara, Bahia u. s. w.), columbische, peruanische, westindische (Domingo, Bahama, Barthelemy), ostindische (Dhollerah, Surate, Manilla, Madras, Bengal), levantische (macedonische, smyrnaer), ägyptische (Mako oder Jümel), australische (Queensland) und europäische (spanische: Motril, sicilianische: Castellamara und Bianca, griechische und maltesische) Sorten. — Das Spinnen der Baumwolle geschieht ausschliesslich mit Maschinen [1]). Die Baumwollgewebe sind glatt (leinwandartig), geköpert, gemustert und sammtartig.

Stellvertreter der Baumwolle. Es sind verschiedene Ersatzmittel für die Baumwolle vorgeschlagen worden. Man hat bis jetzt aber noch kein Material gefunden, das vollkommen die Baumwolle zu ersetzen im Stande wäre. Einige dieser sogenannten Ersatzmittel sind die Pappel *(Populus nigra)* und die Espe *(P. tremula)*, deren Wolle nur die Elasticität fehlt, um als Stellvertreter der Baumwolle dienen zu können, die Binse *(Juncus effusus)*, die deutsche Tamariske, Disteln und Grauwolle *(Agrostis)*, die *Salix pentandra*, die *Zostera marina* u. a.

Unterscheidung der Baumwollfaser von der Leinfaser. Von den wichtigeren Prüfungsmethoden zur Erkennung der Baumwolle in leinenen Geweben seien folgende angeführt: Die Schwefelsäureprobe, von Kindt und Lehnert empfohlen. Die mit Seifenwasser u. dgl. vollkommen von der Appretur befreite trockne Probe taucht man zur Hälfte in Schwefelsäure von 1,83 spec. Gewicht, und zwar 1 bis $1^1/_2$ Minute lang ein; alsdann wirft man sie in Wasser, woselbst sie einige Augenblicke ruhig bleibt, um dann ausgewaschen und getrocknet zu werden. Die Schwefelsäure zerfrisst die Baumwolle viel rascher als das Leinen; es werden daher gemischte Fäden verdünnt, rein baumwollene Fäden ganz entfernt. Da reines Leinen indessen ebenfalls verdünnt wird, so ist die Probe im ersten Falle etwas misslich, aber im andern Falle sicher. Zur Fuchsinprobe taucht man einen Streifen des Gewebes in eine weingeistige Lösung von Fuchsin, begiesst ihn hierauf mit Wasser, bis dieses ungefärbt abläuft und legt ihn endlich noch 1 bis 3 Minuten in schwachen Salmiakgeist. Hier verschwindet die Farbe der Baumwollfäden, während die Leinenfäden rosenroth gefärbt bleiben. — Noch besser ist die von R. Böttger (1873) in Vorschlag gebrachte Probe mit Rosolsäure; hierzu benutzt man die Eigenschaft der Leinenfaser, sich beim Eintauchen in eine alkoholische Lösung von Rosolsäure und dann in concentrirte Sodalösung schön rosa zu färben, während die Baumwollfaser ungefärbt bleibt. — Zur Oelprobe von Frankenstein taucht man ein Stückchen der zu prüfenden Leinwand in Baumöl oder Rüböl. Das Oel wird vom Gewebe sehr schnell aufgesogen; durch gelindes Pressen zwischen Löschpapier entfernt man das überschüssige Oel. War das Gewebe gemischt, so erscheint dasselbe gestreift, der Leinfaden wird durchsichtig, der Baumwollfaden bleibt undurchsichtig. Legt man die mit Oel getränkte Leinwand auf eine dunkle Fläche, so erscheinen die jetzt durchscheinenden Leinenfäden dunkler, als die neben ihnen liegenden Baumwollfäden.

Zur Untersuchung gemischter Gewebe legt man nach A. Remont (J. 1881. 846) dasselbe 15 Minuten lang in eine 5procentige Salzsäure, kocht auf, wäscht, trocknet und trennt nun wo möglich Kette und Schuss. Beim Verbrennen eines Fadens geben nun Wolle und Seide einen Geruch nach verbranntem Horn, Pflanzenfasern nicht. Seide löst sich in einer concentrirten Lösung von Chlorzink, Wolle in Natronlauge. Man kocht nun 3 Proben von je 2 Grm. des Gewebes in 200 Kubikcentim. 3procentiger Salzsäure, um die Appretur zu entfernen, wäscht mit Wasser und presst aus. Dabei wird der Farbstoff am leichtesten von der Baumwolle gelöst, schwieriger von der Wolle und sehr unvollständig von der Seide. Zwei dieser Proben werden nun 1 bis 2 Minuten in eine siedende Chlorzinklösung von 60° B. getaucht, bestehend aus 1000 Th. Chlorzink, 850 Th. Wasser und 40 Th. Zinkoxyd. Der

1) Nach Hoyer betrug (1883) die Anzahl der Feinspindeln für Baumwollengarn:

	Anzahl der Spindeln
Deutschland	4 815 000
Frankreich	5 000 000
Russland	3 640 000
Schweiz	1 850 000
Oesterreich	1 765 000
Grossbritannien	40 100 000
Europa	61 345 000
Vereinigte Staaten von Nordamerika	11 875 000

Gewichtsverlust der mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser gut gewaschenen Proben gibt den Gehalt des Gewebes an Seide. Schliesslich wird eine der Proben in 60 bis 80 Kubikcentim. Natronlauge von 1,02 spec. Gew. 15 Minuten lang auf 100° erhitzt, gut ausgewaschen und getrocknet. Der Gewichtsverlust gibt den Gehalt an Wolle.

Nähert man einen Seidenfaden der Lichtflamme, so entzündet er sich und verbreitet einen Geruch nach verbrennendem Horn oder Federn, brennt aber nur so lange fort, als man ihn in dem Grade, als er verzehrt wird, weiter in die Flamme schiebt. Entfernt man ihn aus der Flamme, so erlischt er, und an dem angebrannten Ende des Fadens bleibt eine schwarze, kohlige Masse, welche dicker ist als der Faden. Bei einem Schafwollfaden beobachtet man die nämlichen Erscheinungen, nur ist der dabei auftretende Geruch noch widriger. Leinfaden und Baumwollfaden brennen auch nach dem Entfernen aus der Flamme fort, und es entwickelt sich dabei kein unangenehmer Geruch. Nach Pohl taucht man auch das zu prüfende Gewebe in eine etwas verdünnte Lösung von Pikrinsäure einige Minuten lang, und wäscht es dann sorgfältig aus. Wolle und Seide nehmen dabei eine ächte gelbe Farbe an, während Baumwolle und Leinen weiss bleiben. Diese Methode soll nicht nur bei gemischtem Gewebe, sondern auch bei gemischten Fäden praktisch anwendbar sein.

Dass nach Jacquemin (1874) die Chromsäure Wolle und Seide gelb färbt, Baumwolle dagegen nicht, ist ebenfalls zur Unterscheidung von thierischer und vegetabilischer Faser anwendbar.

Als die sicherste Prüfungsmethode ist die mikroskopische Untersuchung der Gespinnste und Gewebe zu bezeichnen. Die Leinfaser erscheint unter dem Mikroskop als walzenförmige, niemals platte, unter Wasser gesehen, niemals stark um sich selbst gedrehte Gestalt; sie ist ferner durch ihre schmale, oft nur als Längslinie erscheinende Innenhöhle charakterisirt. Ausserdem ist die Leinenfaser mehr steif und gerade, als die biegsamere Baumwollfaser (Fig. 245). Die Hanffaser ist der Leinenfaser sehr ähnlich, unterscheidet sich von derselben durch ihre häufig verzweigten Enden und ihre starrere Beschaffenheit; ihre Innenhöhle ist gewöhnlich auch weit breiter. Die Baumwollfaser bildet lange, schwach verdickte und deshalb bandartig zusammengefallene, platte Zellen, die unter Wasser gesehen, pfropfenzieherartig um sich selbst gewunden erscheinen (Fig. 246). Die Schafwollfaser ist die dickste aller Fasern; sie erscheint unter dem Mikroskop vollkommen stielrund und mit dachziegelförmig geordneten Oberhautschuppen versehen (Fig. 247). Der Seidenfaden

Fig. 245.

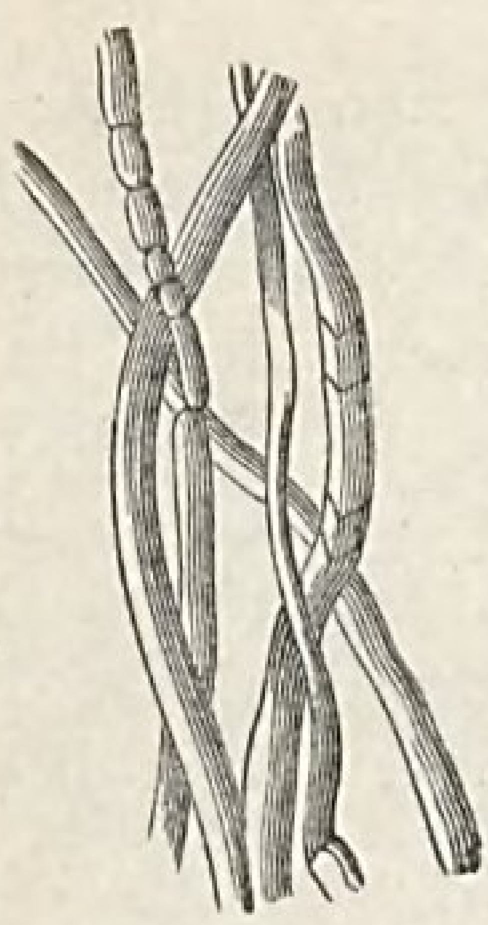


Fig. 246.



Fig. 247.



(Fig. 248) ist die dünnste aller Fasern; sie erscheint vollkommen rund, glatt, ohne Innenhöhle. Will man einen verwebten Seidenfaden auf seine Aechtheit prüfen, so wird derselbe unter Wasser auf der Glastafel zerfasert mit einem Deckglase bedeckt unter dem Mikroskop betrachtet. Die schmale, runde und glänzende Seide unterscheidet sich sogleich von der mit Schuppen versehenen Wolle (Fig. 250). Wolle und Baumwolle (Fig. 249) sind ebenfalls leicht von einander zu unterscheiden.

Zur mikroskopischen Unterscheidung der pflanzlichen Faserstoffe gibt Höhnel[1]) folgende empfehlenswerthe Anleitung. Unter „Jod" versteht er eine

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 273; J. 1884. 1091.

Lösung von 1 Grm. Kaliumjodid in 100 Grm. destillirtem Wasser, in welches man überschüssige Mengen von Jod gibt. Die angewendete Schwefelsäure besteht aus zwei Raumtheilen reinstem concentrirtem Glycerin, 1 Th. Wasser und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure. Mit der Zeit ändern diese Lösungen ihre Concentration und Zu-

Fig. 248.

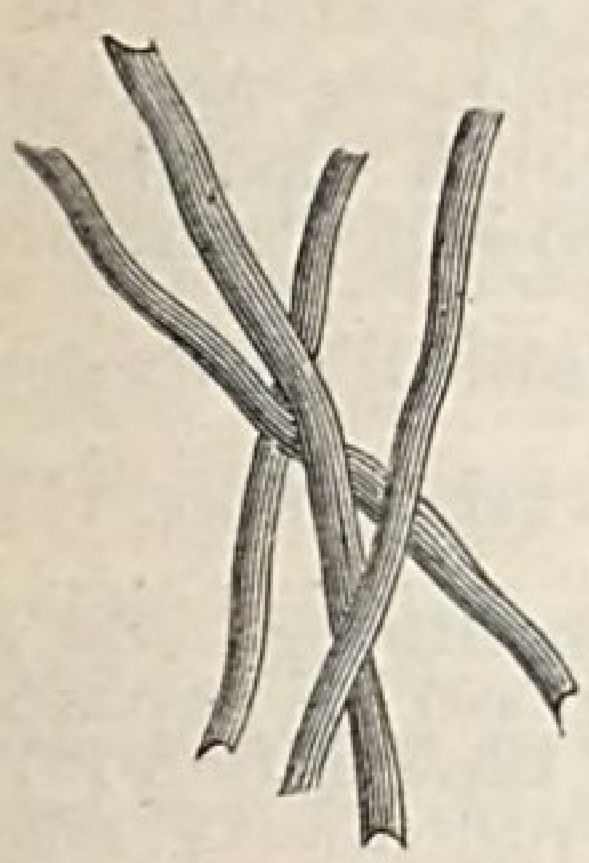


Fig. 249.

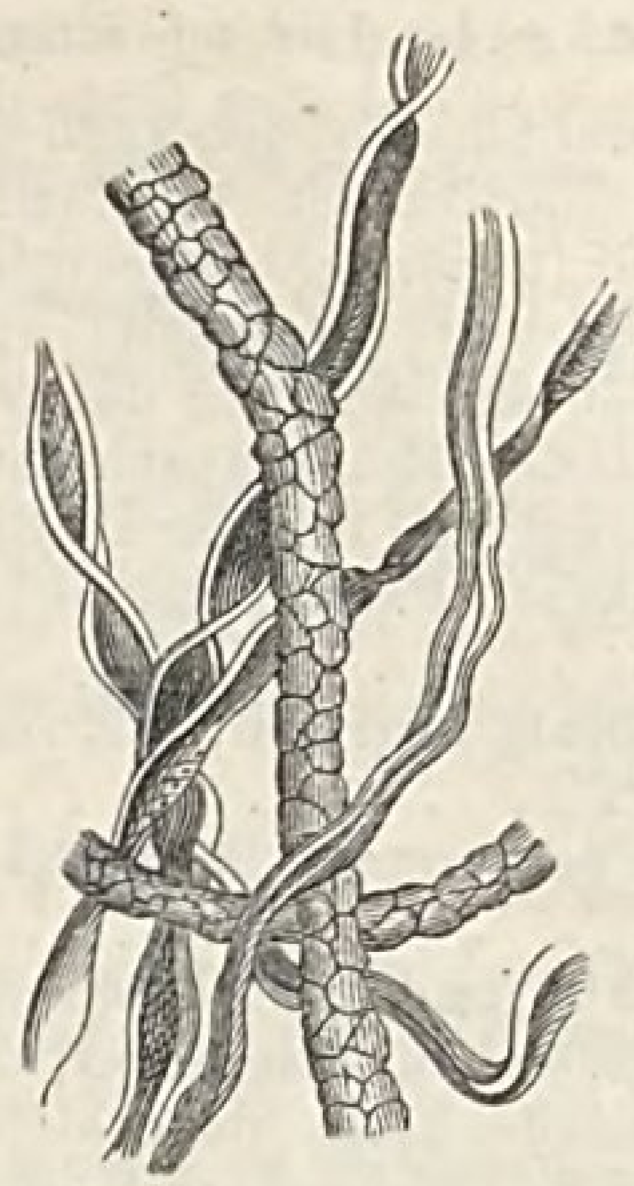


Fig. 250.



sammensetzung. Die Jodlösung wird erneuert, die Schwefelsäurelösung durch Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure wieder brauchbar gemacht. Diese Reagentien werden in der Art angewendet, dass man die Faser oder deren Querschnitte mit der Jodlösung benetzt, letztere kurze Zeit darauf einwirken lässt und dann den Ueberschuss mit einem Stückchen Filtrirpapier wegnimmt und nun einen Tropfen Schwefelsäure zum Objekte gibt. Dasselbe färbt sich, wenn es stark verholzt ist, rein gelb, wenn es aus reiner Cellulose besteht, blau. Verholzte Objekte färben sich mit Phloroglucin und Salzsäure roth, mit Indol und Salzsäure roth, mit Anilinsalzen gelb, während aus reiner Cellulose bestehende Fasern farblos bleiben. Die Cuticula färbt sich in Jod und Schwefelsäure gelb bis braun und mit den Holzstoffreagentien nicht. Mit der angegebenen Jod- und Schwefelsäurelösung muss sich eine reine Flachsfaser sofort oder ohne bemerkbare Quellung rein blau färben; tritt Quellung ein, so ist die Schwefelsäurelösung zu concentrirt und umgekehrt zu schwach, wenn die rein blaue Färbung nicht sofort erscheint. Will man die Bestandtheile eines Faserbündels (Bastfasern, Gefässe, Stegmata) feststellen, so ist die Maceration desselben nothwendig; diese geschieht durch kalte Chromsäurelösung auf dem Objektträger, oder durch kurzes Kochen mit verdünnter Salpetersäure in dem Proberöhrchen, oder am vorsichtigsten durch ein halbstündiges Kochen in 10procentiger Sodalösung. In allen drei Fällen wird die behandelte Faser ausgewaschen und durch Drücken mit dem Deckglase oder zwischen den Fingern zertheilt. Der Holzstoff sowie Oxalatkrystalle werden bei der Behandlung mit Säuren gelöst. Unter Phloroglucin, Indol, Anilinsalzen sind gesättigte wässerige Lösungen verstanden und unter Salzsäure gewöhnliche concentrirte Lösung. Kupferoxydammoniak bereitet man sich durch Auflösen von frisch gefälltem reinem Kupferoxydhydrat, welches durch Pressen zwischen Filtrirpapier vom Wasser möglichst befreit wird, in concentrirtem Ammoniak; dabei muss die Lösung möglichst gesättigt sein. Ein μ bedeutet 0,001 Millim. Gefässe, Stegmata, Faserenden, Cuticula u. dgl. sind nicht immer ohne weiters zu sehen, sondern müssen gesucht werden; ebenso sind die inneren Längsleisten der vegetabilischen Seiden oft schwer zu sehen. Fast immer ist zu einer völlig sicheren Bestimmung der Querschnitt nöthig. Dieser enthält oft die bemerkenswerthesten Kennzeichen der Fasern. Um Querschnitte zu

erhalten, bereitet man sich eine möglichst dicke Gummilösung und gibt in dieselbe etwas Glycerin. Nun richtet man sich ein kurzes Bündel der Faser her und tränkt es mit der Gummilösung und lässt dann trocknen; hierauf spannt man es zwischen zwei halbe Korke ein und kann mit einem scharfen Rasirmesser feine Querschnitte selbst von den dünnsten Fasern erhalten:

Bestimmungstabelle der pflanzlichen Textilfasern.

1) In den meist dicken Faserbündeln finden sich auch Gefässe (monocotile Fasern) . . . 2.
Gefässe fehlen; die Fasern sind Bündel von Bastfasern, daher Querschnitte meist zu zwei bis vielen zusammenhängend (meist echte dicotyledone Bastfasern) 13.
Gefässe fehlen. Querschnitte stets vereinzelt; rund, nierenförmig bis flach zusammengepresst; Fasern mit einer äussersten, sehr dünnen, in concentrirter Schwefelsäure unlöslichen und auch nicht quellenden Membranschicht (Cuticula) versehen (Pflanzenhaare) 7.

2) Lumen sehr schmal, linienförmig, viel dünner als die Wandung 3.
Lumen wenigstens an den dickeren Fasern fast so breit, oder breiter als die Wandung, ganz verholzt . 4.

3) Querschnitte polygonal, geradlinig begrenzt, mit scharfen Ecken ganz verholzt, 10 bis 20 μ dick . Yucca.
Querschnitte abgerundet bis polygonal, häufig abgeplattet oder eiförmig, nicht verholzt, 4 bis 8 μ dick Ananasfaser von Ananassa sativa.

4) Auf den Faserbündeln sitzen hier und da, oft sehr spärlich, ganz kurze bis lange Reihen von dicken, stark verkieselten Plättchen (Stegmata); diese sind länglich viereckig, solid, haben gezackte Ränder und eine runde, helle, durchsichtige Grube in der Mitte; sie sind nach Maceration der Faserbündel in Chromsäure leicht zu sehen und gegen 30 μ lang. In der Asche der mit Salpetersäure vorher etwas ausgezogenen Faser erscheinen sie in Form von in Salzsäure unlöslichen perlschnurartigen, oft langen Strängen; diese haben längliche Glieder. (Die Fasern sind dickwandig ohne spaltenförmige Poren, 3 bis 12 Millim. lang, die Faserbündel gelblich, glänzend) Abaca bezieh. Manila von Musa textilis.
Stegmata vorhanden, oft spärlich, oft massenhaft; sie sind linsenförmig, klein (etwa 15 μ breit), sitzen den Randfasern der Bündel in durch Zacken getrennte Buchten auf und schmelzen beim Veraschen der Faser zu blasigen Kugeln zusammen. Kocht man aber vorher die Faser mit etwas Salpetersäure, so erscheinen sie in der Asche wie Hefezellen zusammenhängend in runden Kieselskeletten (Faser oft dünnwandig, mit reichlichen Poren, höchsten 1 bis 2 Millim. lang; die Rohfaser braun, matt) Coir.
Stegmata fehlen, also Faserbündel nicht von verkieselten Elementen begleitet . . . 5.

5) Querschnitte meist rund, nicht eng an einander schliessend, Lumen meist schmäler als die Wandung (aber nie einfach linienförmig), im Querschnitte rund oder oval: Neuseeländischer Flachs (Phormium tenax).
Querschnitte wenigstens einseitig scharfeckig polygonal; Lumen im Querschnitte mehr oder weniger scharfeckig polygonal, meist so breit oder breiter als die Wandung . . . 6.

6) Faserbündel aussen hier und da mit bis über 0,5 Millim. langen, glänzenden, im Querschnitte quadratischen, an den Enden meisselartig zugeschärften (dick nadelförmigen) Krystallen von oxalsaurem Kalke belegt; diese stehen, wenn zahlreich vorhanden, in Längsreihen und sind oft schon mit freiem Auge sichtbar, immer leicht im Mikroskope (besonders in der Asche) nachzuweisen. Faserbündel meist dick, die äusseren Fasern derselben (in Folge der Bearbeitung) häufig mit Querspalten oder Rissen versehen. Wanddicke oft sehr ungleich; Lumen in der Mitte der Faser oft auffallend breiter: Pite, Sisal, Tampico, Matamoros u. a. von Agave americana.
Ohne Krystalle, meist dünn (im Querschnitte meist unter 100 Fasern in einem Bündel), Wanddicke und Lumen mehr gleichmässig Sanseveriafaser, Aloëfaser.

7) Faser meist seilförmig gedreht; aussen längsstreifig, meist mit feinen Körnchen und Strichelchen versehen, also rauh; dünn bis sehr dickwandig. Querschnitte zusammengepresst, rundlich bis nierenförmig, also die Faser mehr oder weniger, oft stark flachgedrückt. Lumen im Querschnitte mehr oder weniger gebogen linienförmig, häufig mit gelblichem Inhalte. Aus reiner Cellulose bestehend, mit Ausnahme der sehr dünnen Cuticula; in Kupferoxydammoniak stark quellend und schliesslich gelöst . . Baumwolle.
Faser nicht gedreht, aussen glatt und ohne Längsstreifen; Faser nicht flach. Querschnitt rund, Wandung meist sehr dünn, oft aber auch dick, verholzt, in Kupferoxydammoniak nicht quellend Pflanzendunen (Bambaceen-Wolle) und Pflanzenseide 8.

8) Fasern innen 2 bis 5 oft sehr auffallende, zuweilen kaum bemerkliche, im Querschnitte halbkreisförmige bis ganz flache, der Länge nach verlaufende, dabei breite Verdickungsleisten

besitzend, weshalb die Wandung ungleichmässig dick erscheint; wenn die Verdickungsleisten in Mehrzahl vorhanden, so sind sie stellenweise netzförmig anastomosirt. Maximaldicke meist über 35 μ Pflanzenseiden 9.
Fasern ohne Längsleisten und Maximaldicke 30 bis 35 μ Pflanzendunen 12.

9) Grösster auffindbarer Durchmesser 50 bis 60 μ und Faser 3,5 bis 4,5 Centim. lang . . 10.
Grösster auffindbarer Durchmesser 25 bis 35 μ und Faser 1,5 bis 4 Centim. lang . . 11.

10) Fasern am unteren Ende verschmälert, unmittelbar darüber bauchig angeschwollen, hier bis 80 μ dick; unterhalb der Anschwellung reichlich mit Porenkanälen versehen; federartig, aber allseitig auf einer geraden Spindel stehend . . Strophantus. Seide von Senegal.
Nicht so, dagegen Faser pappusartig von einem Punkte entspringend, auffallend und stark bogig gekrümmt, sehr fest Beaumontia grandiflora, Indien.
Wie Beaumontia, aber Faser steif, gerade, schwach, spröde: Calotropis procera, Senegal.

11) Verdickungsleisten sehr auffallend, im Querschnitte häufig halbkreisförmig vorspringend, deutlich netzartig verbunden Calotropis gigantea, Indien.
Verdickungsleisten undeutlich, im Querschnitte wenig vorspringend: Vegetabilische Seiden von Asclepias currassavica, Cornutii (= syriaca), Hoya viridiflora und Marsdenia sp.

12) Rohfaser gelblich, am unteren Ende verbreitert (bis 50 μ breit), daselbst quer netzförmig verdickt (oder quer gestreift); Wandung 1 bis 2 μ dick: Bombaxwolle von Eriodendron aufractuosum, orientale, malabaricum.
Rohfaser braun, am unteren Ende verschmälert, daselbst nicht netzförmig verdickt, dafür aber dickwandig, Wandung 1 bis 7 μ dick . . . Bombaxwolle von Ochroma Lagopus.
Rohfaser gelblich, am unteren Ende verschmälert, daselbst nicht netzförmig verdickt; Faser fast ganz dünnwandig, unmittelbar am unteren Ende aber dickwandig: Cochlospermum Gossypium.

13) Dicke Faserbündel, denen aussen hier und da Reihen von dicken, verkieselten, viereckigen, mit einer runden Vertiefung versehene, gezackte Plättchen aufsitzen. Das Nähere siehe unter Nr. 4: Abaca, Manilahanf.
Verkieselte Plättchenreihen fehlen. Im Längsverlaufe zeigt das Lumen häufig auffallende Verengerungen, weil die Wandung sehr ungleichmässig dick ist; hier und da wird daher das Lumen fast oder ganz unterbrochen. Verschiebungen, Querspalten durch die Faser, Querstreifen und Linien, welche etwa zonen- oder knotenartig auftreten, fehlen gänzlich oder sind sehr spärlich und undeutlich. Ganz verholzt, daher mit Jod oder Schwefelsäure gelb gefärbt . 14.
Verkieselte Plättchenreihen fehlen; ebenso auffallende Verengerungen. Wandung der Länge nach gleichmässig dick, Verschiebungen, Querspalten durch die Faser; Querstreifen und Linien häufig; hierdurch erscheinen die Fasern oft wie gegliedert, oder mit angeschwollenen Knoten versehen. Unverholzt oder nur die äusserste Membranschicht (Mittellamelle) verholzt, daher der Länge nach mit Jod und Schwefelsäure blau, violett oder grünlich, oder höchstens stellenweise gelb gefärbt 17.

14) Aeussere differentirte Membranschicht, Mittellamelle schmal, mit Jod und Schwefelsäure dieselbe Färbung zeigend wie die inneren Verdickungsschichten, also wie der ganze Querschnitt; Lumen fast nie ganz unterbrochen 15.
Mittellamelle breit im Querschnitte, mit Jod und Schwefelsäure auffallend dunkler gefärbt; Lumen oft ganz unterbrochen . 16.

15) Lumen im Allgemeinen gross, durchschnittlich so breit oder nur wenig schmäler als die Wandung, im Querschnitt rundlich oder oval, selten punktförmig: Jute, Corchorus capsularis.
Lumen im Allgemeinen klein, durchschnittlich viel schmäler als die dicke Wandung, im Querschnitte häufig punktförmig Abelmoschus-Faser.

16) Lumen fast immer auffallend schmäler als die Wandung, Enden meist sehr dickwandig, schmal . Urena sinuata.
Lumen manchmal so breit oder breiter als die Wandung, (meist aber schmäler), Enden breit und stumpf Gambohanf von Hibiscus cannabinus.

17) Lumen auch im mittleren Theile der Fasern meist nur linienförmig, viel schmäler als die Wandung. Enden der Fasern nie stumpf, immer scharf zugespitzt. Querschnitte vereinzelt oder in kleinen Gruppen isodiametrisch, scharfeckig und geradlinig polygonal, ohne differentirte Mittellamelle, sich mit Jod und Schwefelsäure ganz blau oder violett färbend. Die Lumen im Querschnitte meist ganz klein, punktförmig, mit Inhalt, welcher sich mit Jod gelb färbt. (Fasern vom untersten Theile des Stengels, wie sie besonders im Werge vorkommen können, sind viel breiter und zeigen ein grosses unregelmässiges Lumen mit Inhalt sowie abgerundeten Ecken der Querschnitte) Leinenfaser.
Lumen immer wenigstens im mittleren Theile der Faser viel breiter als die Wandung. Im

Querschnitte meist mehr oder weniger zusammengedrückt, schmal bis breit, spaltenförmig oder oval. Faserenden stumpf, nie scharf zugespitzt, Querschnitte fast nie scharfeckig polygonal und isodiametrisch, sondern mehr oder weniger oval oder elliptisch und mit abgerundeten Umrissen . 18.

18) Faserbreite bis 80 μ, Mittel 50 μ. Faserlänge bis über 200 Millim. Querschnitte vereinzelt, oder nur in kleinen Gruppen mit losem Zusammenhange. Färbt sich ganz blau oder violett mit Jod und Schwefelsäure, also keine gelbe äusserste Membranschicht. Enden nie mit Abzweigungen Chinagras (Ramieh), Urtica tenacissima.

Faserbreite bis 50 μ, im Mittel 20 bis 30 μ. Maximale Faserlänge 15 bis 60 Millim. Querschnitte immer in festen Gruppen, welche oft aus vielen Fasern bestehen, mit schmaler oder breiter, mit Jod und Schwefelsäure sich gelb färbender äusserer Membranschicht, daher sich die Fasern nie rein blau, sondern schmutzig blau bis grünlich, stellenweise gelb färben. Enden manchmal mit einer seitlichen Abzweigung 19.

19) Verholzte äussere Membranschicht sehr dünn, vielmals dünner als die inneren unverholzten Schichten; Lumen im Querschnitte schmal, seltener breit, spaltenförmig oder linienförmig, oft verzweigt, ohne Inhalt . Hanf.

Verholzte äussere Membranschicht oft so breit oder breiter als die inneren Schichten; diese lösen sich, wenn sie dünn sind, von den äusseren häufig stellenweise ab; Lumen im Querschnitte fast nie schmal, spaltenförmig, sondern breit, oval oder länglich; manchmal mit gelbem Inhalte Sunn (Crotalaria juncea).

Besondere Erwähnung verdient noch die zu groben Täuschungen Veranlassung gebende Verwendung des Magnesiumsulfates (als Kieserit) beim Appretiren der Baumwoll- und Leinenstoffe, um dieselben, wie der Kunstausdruck beschönigend lautet, „griffig" zu machen, d. h. ihnen scheinbar Qualität und Gewicht dichter stoffreicher Zeuge zu geben. Zu diesem Zwecke werden die Stoffe durch concentrirte Bittersalzlösungen gezogen und dann langsam getrocknet; die nadelförmigen, weichen und seidenglänzenden Bittersalzkrystalle vereinigen sich dabei sehr fest mit der Gespinnstfaser und ertheilen derselben einen erhöhten Lüster, welcher den Laien, d. h. in diesem Falle das grosse Publikum, täuscht. Selbstverständlich wird das scheinbar so dichte kräftige Zeug alsbald zu einem losen unscheinbaren Lappen, wenn der Käufer die erste Wäsche damit vornimmt[1]). Enthält das zur Appretur verwandte Bittersalz Chlor, namentlich als Chlormagnesium, so werden die Stoffe nicht nur feucht, sondern auch beim Passiren über die Trockenwalzen des Kalanders brüchig und mürbe in Folge Bildung von Salzsäure ($MgCl_2 + H_2O = 2HCl + MgO$).

Papierfabrikation.

Begriff und Geschichte des Papiers.

Das Papier ist im Wesentlichen ein dünner Filz aus Fasern pflanzlichen Ursprungs, der dadurch entsteht, dass man den auf mechanische und chemische Weise gereinigten und in feine und zarte Fäserchen zertheilten Faserstoff in Wasser suspendirt, auf diese Art in dünne Schichten gleichmässig ausbreitet, darauf aber das Wasser durch Ablaufenlassen, Auspressen und Trocknen in der Art entfernt, dass eine gleichmässig dünne Lage der filzartig angeordneten und dicht zusammenschliessenden Fäserchen zurückbleibt.

Geschichte des Papieres. In der ältesten Zeit gebrauchte der Mensch Stein, Erz (Kupferlegirungen), Blei, Elfenbein, Wachs u. dergl. um darauf durch Zeichen seine Gedanken mitzutheilen und Zeitereignisse der Nachwelt zu überliefern. Später nahm er dünne Körper, z. B. Thierhäute und Baumblätter, vorzüglich die grossen und breiten Blätter der Palmen, in welche man die Schriftstücke einritzte und dann durch Tränken mit Oel sichtbar machte. Auch auf Baumrinde, besonders auf Baumbast, schrieben mehrere Völker des Alterthums; die alten Deutschen schrieben zuerst auf Birkenbast, darum heisst auch eines der ältesten deutschen Heldengedichte der Birkengesang, andere Völker schrieben mit Pinsel und Farbe auf Kattun

1) Es kommen mit Magnesiumsulfat appretirte Stoffe vor, welche durch blosses Auswaschen mit destillirtem Wasser 53 Proc. ihres Gewichtes verlieren und nur etwa 40 Proc. wirkliche Baumwolle enthalten; bei solcher Zusammensetzung kann es nicht Wunder nehmen, wenn die fertige gewebte und appretirte Baumwollwaare zuweilen billiger im Markte ist, als das gleiche Gewicht roher unversponnener Baumwolle! In Deutschland ist diese Verwendung des Bittersalzes noch nicht so verbreitet als in England, wo aber auch von der Presse gegen den Missbrauch der Appreturzusätze eindringlichst gewarnt worden ist.

und Taffet. Indessen war schon mindestens 600 Jahre v. Chr. Papier aus der Papyrusstaude (*Cyperus Papyrus* oder *Papyrus antiquorum*), einem 2 bis 3 Meter hohen Cypergras, das seit den ältesten Zeiten in Aegypten heimisch gewesen zu sein scheint, sich jedoch in neuerer Zeit nur selten dort noch findet, bereitet worden. Zur Zeit der römischen Kaiserherrschaft war der Gebrauch des aus der Papyrusstaude gewonnenen Papieres ganz allgemein verbreitet. Durch starken Gebrauch wurde es indessen seit dem 5. Jahrhundert immer theurer und seltener, bis endlich im 11. und 12. Jahrhundert die Fabrikation desselben aufhörte und durch die des Baumwollpapieres verdrängt wurde. Dieses Papier war unter dem Namen Pergament aus Tuch bekannt und unterschied sich von dem Linnenpapier durch geringere Festigkeit und grössere Brüchigkeit. Nach dem Aussehen mehrerer spanischen Papierreste aus dem 12. Jahrhundert zu urtheilen, hat man schon damals versucht, die Baumwolle mit leinenen Lumpen zu mischen, was wol später zur Erfindung des Linnenpapiers führte, das in Deutschland schwerlich vor 1318 vorkommt. In der Mitte des 14. Jahrhunderts wird das Linnenpapier bereits häufig in Deutschland gebraucht. Die ersten zuverlässigen Nachrichten von der Fabrikation desselben sind jedoch weit jünger. Wie von Murr berichtet, ist bereits 1390 zu Nürnberg eine grosse Papiermühle von einem Rathsmitgliede, Ulmann Stromer, angelegt worden.

Materialien der Papierfabrikation. Das beste Material der Papierfabrikation sind die unter dem Namen Lumpen, Hadern, Stratzen bekannten Abfälle von gewebten Stoffen. Die gesuchtesten Lumpen sind die leinenen, weil sie das festeste und dauerhafteste Papier liefern. Baumwolllumpen geben ein rauheres, schwammiges und lockeres Papier, weshalb dieselben nicht allein, sondern mit Linnenlumpen gemengt verarbeitet werden. Die in der Baumwollspinnerei (in den Putz- und Wattenmaschinen, sowie beim Krempeln) sich ergebenden Abfälle (*waste* oder *sweeping*) werden ebenfalls in der Papierfabrikation benutzt. Seidene Lumpen liefern nur schlechtes Papier und finden zur Herstellung von gekrempelter Seide behufs des Verspinnens eine bessere Verwendung.

Lumpensurrogate. Der Papierverbrauch ist in Europa seit 50 Jahren auf mehr als das Dreifache gestiegen. Da die Papierfabrikation aber nur gewisse Abfälle von Flachs, Baumwolle und Hanf, die meist von abgetragenen Kleidern und Wäsche herrühren, verarbeitet, so musste ein Mangel an Rohmaterial eintreten, da die Produktion an Lumpen nicht in dem nämlichen Verhältniss zunehmen kann, als der gesteigerte Papierverbrauch. Man hat daher an Ersatzmittel für die Lumpen in der Papierfabrikation denken müssen. Unter den unzähligen vorgeschlagenen pflanzlichen Stoffen sind nur drei wohlfeil genug und in hinreichender Menge zu beschaffen, um mit Vortheil zur Herstellung geringerer Papiersorten Anwendung finden zu können, nämlich das Stroh, das Espartogras (Alfafaser von *Macrochloa tenacissima*) (J. 1881. 886) und das Holz gewisser Nadel- und Laubhölzer. Nach dem Verfahren von Lahousse wird das zu Häckerling zerschnittene Stroh in einem rotirenden Lumpenkocher mit Natronlauge gekocht und dann mit heissem Wasser gewaschen. Darauf wird die Masse in einer Stoffmühle zerkleinert, warm mit Chlorkalk gebleicht und endlich auf einen Raffineur behufs Zertheilung der noch cohärenten Faserpartien, besonders der Knoten, gebracht. Nach der Angabe von Lahousse (1873) sind zur Erzeugung von 100 Kilogrm. gebleichter lufttrockener Strohmasse erforderlich

200 Kilogrm.	Stroh	im Werthe von	8 Mk.
26 „	Aetznatron	„ „ „	12 „
10 „	Chlorkalk	„ „ „	4 „
			24 Mk.

Der Strohstoff kommt meist als *pâte-paille* im Handel vor.

Die Stoppeln der Jutepflanzen, die sogenannten *Root-Cuttings* werden gleichfalls zur Papierfabrikation verwendet, eben so auch die Tauabfälle, die man zur Fabrikation des Tauenpapieres für Briefumschläge benutzt.

Holzstoff. Seit dem Jahre 1846 werden aus Holz (Zitterpappel oder Aspe, Fichte, Tanne) zwei für die Fabrikation des Papieres überaus wichtige Produkte hergestellt, nämlich

a) der mechanische Holzstoff, durch Zerschleifen des Holzes bereitet, und
b) der Holzzellstoff, durch die Einwirkung chemischer Stoffe auf Holz und nachherige mechanische Behandlung dargestellt.

a) Der mechanische Holzstoff wurde zuerst von F. G. Keller in Hainichen (Sachsen) 1840 durch Zerfasern von Holz mittels Mühlsteinen erhalten. Industrielle Bedeutung erhielt der Holzstoff jedoch erst dadurch, dass H. Völter in Heidenheim 1846 durch Einführung zweckmässig construirter Zerfaserungs- und Sortirungsapparate die Produktion des Holzstoffes im grossen Maassstabe und die Erzeugung einer gleichförmigen Waare ermöglichte. Geeignete Hölzer sind, wie oben erwähnt, Aspe, Linde, Fichte und Tanne; letztere liefern einen sehr verfilzungsfähigen, erstere einen sehr weissen Holzstoff. Buche und Birke werden, obgleich dieselben kürzere Fasern liefern, insbesondere in Belgien in grosser Menge zu Holzstoff verarbeitet. Der mechanische Holzstoff wird zur Fabrikation selbst feiner Schreibpapiere als Zusatz zu Hadernstoff verwendet; er ist jedoch insbesondere zu Druckpapieren als Zuschlag in beträchtlicher Menge anwendbar. Bei mittelfeinem Schreib-, Druck-, Umschlag- und ordinärem Postpapier kann ein Zuschlag bis 50 Proc. an Holzstoff gegeben werden. Ordinäres Druck- und Packpapier kann gegen 80 bis 90 Proc. enthalten.

b) Der chemische Holzstoff oder der Holzzellstoff[1]). So wichtig auch der auf mechanischem Wege hergestellte Holzstoff für die Erzeugung geringerer Papiersorten geworden, so hat er doch, weil seine Fasern zu kurz und nicht gehörig filzbar sind und aus diesem Grunde kein festes Filzblatt liefern können, mehr den Charakter eines Füllstoffes als den eines Hadernersatzes. Ausserdem hindert der Harzgehalt die volle Wirkung einer selbst kräftigen Bleiche. Die Fabrikation des Holzzellstoffs bezweckt nur die Isolirung der reinen Holzfaser und deren Trennung von der in dem Holze enthaltenen inkrustirenden Substanz. Zur Herstellung des Zellstoffs können sowohl Laub- als Nadelhölzer verwendet werden; die Laubhölzer geben eine Faser, welche hinsichtlich ihrer Weichheit und Festigkeit der Baumwollfaser ähnelt, während bei Zellstoff aus Nadelhölzern die Faser länger, fester und härter ist und demnach der Leinenfaser mehr gleichkommt. Im grossen Ganzen wird jedoch in Deutschland vorzugsweise das Coniferenholz zur Zellstofffabrikation verwendet[2]). In der rühmlichst bekannten Aschaffenburger Fabrik findet Kiefernholz (aus dem benachbarten Spessart) Anwendung. Auf einer Maschine, welche einen Circularhobel im Grossen vorstellt, werden die von Rinde, Bast, Astwirbel u. dergl. befreiten Holzstämme, indem sie in einer Rinne liegend unter einem schiefen Winkel gegen die schnellrotirende Hobelscheibe gepresst werden, in dünne Späne verwandelt, welche durch geriefte Quetschwalzen in kleinere Stücke zerbrochen werden. Zur Trennung des Zellstoffs von der incrustirenden Substanz, dem Harz, dem ätherischen Oele u. dgl. werden die Späne in schmiedeeisernen Cylindern mit Aetznatronlauge von 12° B. (= 1,085 Vol.-Gew.) bei 6 bis 10 Am. Druck 6 Stunden lang gekocht und dann der Inhalt der Digestoren in Behälter entleert, aus welchen die braune Lauge (aus welcher das Natron durch Abdampfen und Calciniren des Rückstandes möglichst vollständig wieder gewonnen wird)[3]) unten abfliesst. Hierauf wird die Holzmasse mit heissem Wasser ausgelaugt und endlich in der Waschmaschine rein gewaschen. Das beim Kochen des Holzes sich entwickelnde Terpentinöl wird zuweilen in geeigneten Kühlapparaten condensirt und bildet ein Nebenprodukt der Zellstofffabrikation; die Gewinnung des Vanillin's, dessen Vorhandensein sich in dem ausgewaschenen Zellstoff noch durch den Geruch zu erkennen gibt, ist dagegen noch nicht gelungen. Der so erhaltene Holzstoff ist von hellgrauer Farbe und so vollständig zerfasert, dass eine weitere Behandlung im Holländer nicht nöthig ist. Das Bleichen geschieht im Bleichholländer.

Die Verwendung von Schwefligsäure zur Herstellung von Zellstoff[4]) erregt augenblicklich einiges Aufsehen. R. Mitscherlich behandelt das zerkleinerte Holz unter Druck mit einer sauren Lösung von Calciumsulfit, welche dadurch erhalten wird, dass in einem Thurme über Stücke von kohlensaurem Calcium von oben Wasser und von unten Schwefligsäure eingeleitet wird. Das von der Rinde befreite zerkleinerte Holz wird zunächst in dem innen verbleiten Kochkessel gedämpft, dann wird die saure Calciumsulfitlösung eingeführt. Nun wird auf 108° und dann allmählich auf 118° erwärmt. Wird eine abgelassene Flüssigkeitsprobe mit Ammoniak versetzt, so fällt der noch vorhandene schwefligsaure Kalk als Niederschlag zu Boden, die Salze, welche sich im regelrechten Verlaufe des Processes bilden, werden aber nicht niedergeschlagen. Aus dem Niederschlage kann das Verhältniss der wirksamen Lösung leicht bestimmt

1) Vgl. J. 1881. 884; 1883. 1114.

2) In der grossen Cellulosefabrik in Manayunk am Schuylkill bei Philadelphia verarbeitet man das Holz des Tulpenbaumes *(Liriodendron tulipiferum)*.

3) Vgl. J. 1877. 961; 1878. 378.

4) J. 1867. 660; 1879. 1099; 1882. 1007; 1883. 1120; 1884. 1141.

werden. Ist der Niederschlag nur etwa $^1/_{16}$ des Volumens der Probelösung, so ist der Zeitpunkt zum Abkochen der Schwefligsäure gekommen. Hierdurch sinkt die Temperatur und auch der Druck lässt gleichzeitig nach. Ist der Niederschlag im Probeglase nur $^1/_{32}$ der Probe, so ist der Process vollständig beendet und die Lösung muss schnell abgelassen werden. Eine höhere Temperatur würde zwar den Process beschleunigen, aber auch höheren Druck bedingen, und der auf diese Weise gewonnene Zellstoff würde nicht allein in Qualität, sondern auch in Zähigkeit und Menge zurückstehen. — Der chemische Vorgang, welcher während des Kochens stattfindet, ist nach Mitscherlich folgender: Die Schwefligsäure wird durch einen Theil des Sauerstoffes der organischen Stoffe höher oxydirt zu Schwefelsäure, welche sich unter normalen Verhältnissen mit den Basen, welche vorher mit der Schwefligsäure vereinigt waren, verbindet. Bei schlechter Führung des Processes würde sich freie Säure in der Lösung bilden und auf die Faser zerstörend einwirken. Neben der freien Säure und ihrer Verbindung bilden sich aus den inkrustirenden Substanzen Verbindungen mit Gerbsäure. Für die regelrechte Ausführung des Processes ist es Hauptbedingung, dass die Schwefligsäurelösung frei von polythionsauren Salzen sei, da durch letztere die Kochung missglückt. Zu gleicher Zeit nimmt die Temperatur stark zu und die dem Kessel entnommenen Proben zeigen eine abnorm schnelle Abnahme von Schwefligsäure. Die Polythionsäuren entstehen gewöhnlich in Folge der Gegenwart freier Schwefeldämpfe während des Röstprocesses. Um sie zu vermeiden, muss man Sorge tragen, dass die Schwefligsäure frei von solcher Säure oder ihren Salzen erzeugt wird.

G. Archbold behandelt die Faserstoffe mit einer verdünnten, etwa 1procentigen Kalkmilch, bei hartem Holze unter Zusatz von 1 Proc. salpetersaurem Calcium, lässt dann Schwefligsäure in die Masse einströmen, damit sich auf der Faser schwefligsaures Calcium bildet, erwärmt dann unter einem Drucke von 4 bis 5 Atm. und wäscht die erhaltene Masse mit Wasser aus.

Ekman verwendet als Kochflüssigkeit Magnesiumsulfitlösung, welche dadurch hergestellt wird, dass gebrannter Magnesit in Thürmen der Einwirkung von Schwefligsäure und Wasser ausgesetzt wird. Um z. B. Espartogras zu Zellstoff zu verarbeiten, wird dasselbe, von den Wurzeln und Unreinigkeiten befreit, mit einer Lösung von etwa 1 bis 4 Proc. Magnesia und etwa 4 bis 5 Proc. Schwefligsäure gekocht. Nachdem man den Druck allmählich bis zu 5,75 bis 6 Atm. gebracht hat und so hoch 2 bis 4 Stunden erhält, gewinnt man Fasern, welche, in der gewöhnlichen Weise gut ausgewaschen, sofort zu gewöhnlichem Druckpapier, nach dem Bleichen mit Chlorkalk aber auch für bessere Papiersorten verwendet werden können. — Ein in Bergvik ausgeführter Kochversuch ergab folgende Resultate: Von den verwendeten 4395 Kilogrm. Fichtenbrettern entstand durch Beseitigung der Aeste ein Abfall von 260 Kilogrm., durch Schneiden, Sortiren, Stäuben u. dgl. von 565 Kilogrm., somit ein Gesammtverlust von 825 Kilogrm. Die übrig bleibenden 3570 Kilogrm., in 4 Kocher gefüllt, ergaben nach dem Waschen in gewöhnlichen Holländern 2875 Kilogrm. Stoff, entsprechend 1437 Kilogrm. trockenem Stoff oder 32,68 Proc. des rohen Holzes, welches 21 Proc. Feuchtigkeit enthielt.

Nach Cross scheint das Magnesiumsulfit weniger dadurch zu wirken, dass es die Nichtzellstoffe löst, als dass es sich theilweise damit verbindet und die zu weit gehende Zersetzung verhindert. — Zur Vergleichung der durch die verschiedenen Sulfitverfahren erzielten Erfolge ist die Prüfung auf Lignose mit schwefelsaurem Anilin unzuverlässig. Besser ist es, die erzielten Produkte mit Chlor zu behandeln, worauf die Lignosesubstanz mit Natriumsulfit magentafarbig wird. Quantitativ lässt sich die noch vorhandene Lignose durch Kochen mit Kalilauge bestimmen. Nach Christy werden beim Ekman'schen Verfahren die Inkrustationen vollständig gelöst, so dass der aus-

gewaschene Stoff mit schwefelsaurem Anilin keine Färbung gibt und sich in Schwefelsäure fast völlig ohne dunklere Färbung löst. Fig. 251 zeigt Fasern von Weisstanne im Längsdurchschnitt, Fig. 252 im Querschnitt, wie sie nach der Behandlung mit Ekman's Verfahren unter dem Mikroskop erscheinen.

Fig. 251.

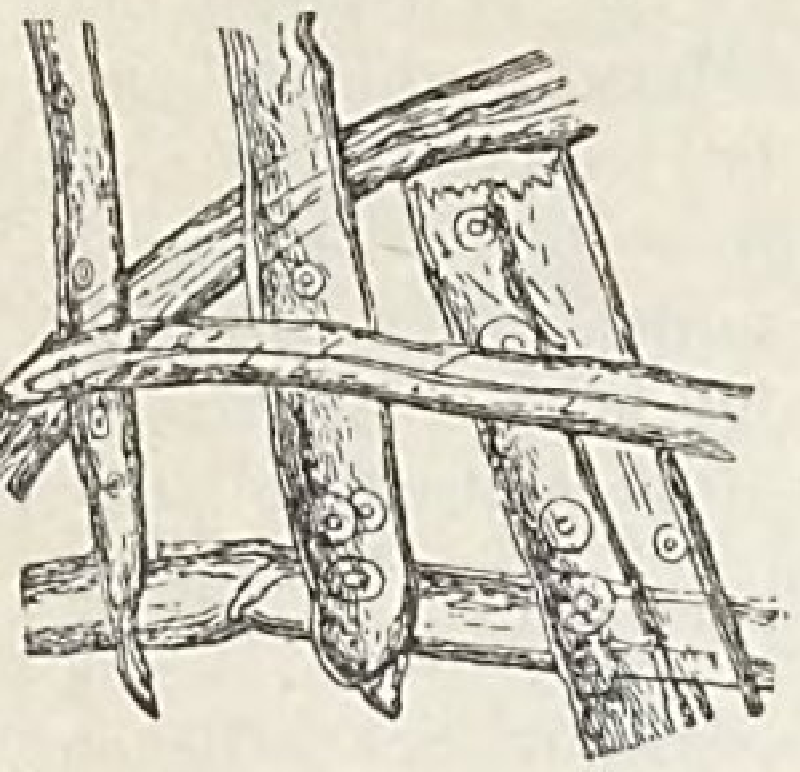
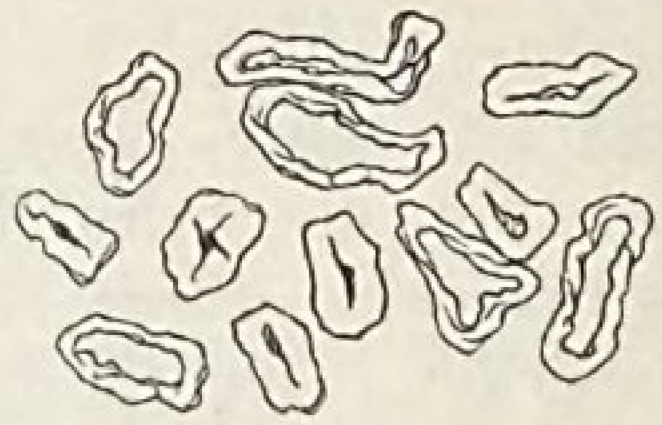


Fig. 252.



Zur Untersuchung von zerkleinertem Holz und sonstigen Pflanzenfaserstoffen kocht H. Müller[1]) 5 Grm. der Probe fünfmal mit je 100 Kubikcentim. Wasser, trocknet und wägt. Dann in einem Extractionsapparate mit einem Gemische von Alkohol und Benzol um Fett, Wachs, Harz u. dgl. zu lösen. Durch mehrmaliges Auskochen mit verdünntem Ammoniak lösen sich Farbstoff und pektoseartige Stoffe. Zur Reingewinnung des Zellstoffes wird die Probe in einem weithalsigen geräumigen Stöpselglase mit 100 Kubikcentim. Wasser übergossen und dann von einer Bromlösung, welche 2 Kubikcentim. Brom in 500 Kubikcentim. Wasser enthält, je nach der Natur des Materials 5 oder 10 Kubikcentim. zugesetzt. Die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet bei Behandlung der reineren Bastfasern, wie Flachs oder Hanf allmählich, aber schon nach wenigen Minuten bei strohartigen Substanzen oder bei den Holzarten. Ist die Farbe verschwunden, so setzt man eine neue Menge von Bromlösung zu und fährt so fort, bis endlich ein Zeitpunkt eintritt, in welchem die Absorption so träge wird, dass selbst nach Ablauf von 12 bis 24 Stunden die Flüssigkeit noch gelb bleibt und die Gegenwart von freiem Brom wahrgenommen werden kann. Die nun von der Flüssigkeit abfiltrirte Substanz wird mit Wasser gewaschen und mit etwa 500 Kubikcentim. Wasser, welchem 2 Kubikcentim. Ammoniakflüssigkeit zugesetzt sind, bis nahe zum Siedepunkt erhitzt. Alle rohen Pflanzenfasern und Holzarten ohne Ausnahme nehmen bei dieser Behandlung mit verdünntem Ammoniak eine mehr oder weniger intensive dunkelbraune Farbe an und ebenso die Flüssigkeit, indem sie eine entsprechende Menge eines braunen Körpers löst. Die durch Filtriren getrennte und gehörig gewaschene Masse wird in das Stöpselglas zurückgebracht, abermals mit Wasser übergossen und von Neuem Bromlösung zugesetzt. Gewöhnlich wird dieser erstere Zusatz ziemlich leicht absorbirt, indem die dunkle Farbe der Substanz in eine hellere übergeht. Die reineren Bastfasern, welchen man bei dieser zweiten Behandlung nur Mengen von 5 Kubikcentim. zusetzt, werden bald farblos und weiter zugesetzte Mengen von Brom bleiben tagelang unabsorbirt. Die verholzten Gewebe dagegen absorbiren nach der vorhergegangenen Behandlung mit verdünntem Ammoniak das Brom wieder mit erneuerter Leichtigkeit und man fährt dabei fort, Mengen von 10 Kubikcentim. Bromlösung zuzusetzen, bis abermals eine Stockung in der Absorption eintritt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so wird, wie vorher, mit verdünntem Ammoniak behandelt. Bei den reineren Bastfasern reicht dieses zweimalige Behandeln meistens aus, die stärker verholzten Gewebe aber verlangen eine dritte und zuweilen vierte Behandlung mit Bromlösung in allmählich kleiner werdenden Mengen. Nach dem Trocknen und Wägen des Zellstoffs kann dann durch ein vier- bis fünfmaliges Auskochen mit je 100 Kubikcentim. einer Lösung von 1 Th. krystallisirtem kohlensaurem Natrium in 100 Th. Wasser aus dem Verlust die Menge der in derselben enthaltenen löslicheren Modification des Zellstoffs annähernd bestimmt werden, welche muthmaasslich in den meisten Fällen bei der technischen Verarbeitung des betreffenden Fasermateriales verloren gehen würde.

Die im Pflanzengewebe vorkommenden, von dem protoplasmatischen Zelleninhalt herrührenden stickstoffhaltigen Stoffe, welche theils löslich, theils unlöslich sind, finden sich in nur geringen Mengen und ihre Gegenwart hat für die technische Verwendung keine Bedeutung.

In manchen Rohmaterialien tritt ein nicht unbedeutender Theil des Zellstoffs in der Form von werthlosem Markstrahlengewebe, Gefässen und dergleichen auf und ist dann von Werth, die

1) Hofmann: Wiener Ausstellungsbericht S. 27.

Menge derselben ebenfalls zu bestimmen. Da sich dieses selbstverständlich auf chemischem Wege nicht erzielen lässt, so muss man sich hierzu mechanischer Mittel bedienen und gelingt eine annähernde Scheidung dadurch, dass man den bei der Analyse erhaltenen Zellstoff mit vielem Wasser angerührt auf ein über einen Trichter gespanntes Stück Siebzeug oder Tüll (Spitzengrund) giesst und diese Operation wiederholt, so lange das Wasser trübe abläuft. Die reine Faser bleibt dann auf dem Filter zurück. In dieser Weise wurden folgende Zahlen erhalten:

Holzarten	Wasser	Wasser-extract	Harz	Zellstoff	Incrust. Substanzen
Birken	12,48	2,65	1,14	55,52	28,21
Buchen	12,57	2,41	0,41	45,47	39,14
Buchsbaum	12,90	2,63	0,63	48,14	35,70
Ebenholz	9,40	9,99	2,54	29,99	48,08
Eichen	13,12	12,20	0,91	39,47	34,30
Erlen	10,70	2,48	0,87	54,62	31,33
Guajak	10,88	6,06	15,63	32,22	35,21
Linden	10,10	3,56	3,93	53,09	29,32
Kastanien	12,03	5,41	1,10	52,64	28,82
Kiefern	12,87	4,05	1,63	53,27	28,18
Mahagoni	12,39	9,91	1,02	49,07	27,61
Pappel (Schwarz-) . .	12,10	2,88	1,37	62,77	20,88
Tannen	13,87	1,26	0,97	56,99	26,91
Teak	11,05	3,93	3,74	43,12	38,16
Weiden	11,66	2,65	1,23	55,72	28,74

Nach F. Schulze[1]) wird 1 Gewichtsth. (2 bis 4 Grm.) des vorher im Mörser möglichst fein zertheilten, getrockneten Materials mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgezogen und nachdem es wieder getrocknet 12 bis 14 Tage bei höchstens 15° mit $^{8}/_{10}$ Gewichtsth. chlorsaurem Kalium und 12 Th. Salpetersäure von 1,10 Vol.-Gew. im verstöpselten Glase behandelt. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit Wasser, filtrirt und wäscht mit kaltem, dann mit heissem Wasser. Man spült darauf den Inhalt des Filters in ein Becherglas und digerirt etwa $^{3}/_{4}$ Stunden bei etwa 60° mit schwacher Ammoniakflüssigkeit (1 Th. auf 50 Th. Wasser). Die Masse wird dann mit kalter Ammoniakflüssigkeit noch gewaschen, bis das Filtrat farblos läuft und hinterher nacheinander mit kaltem und heissem Wasser, dann mit Alkohol und Aether vollständig ausgefällt. Abgesehen von einem geringen Stickstoffgehalt ist der so erhaltene Zellstoff chemisch rein.

Bei der Behandlung des Holzes mit Natronlauge unter erhöhter Temperatur und Druck wird ein verhältnissmässig grosser Theil der Cellulose gelöst und geht so verloren.

Als Reagens auf Holzsubstanz im Papier ist in vielen Fällen das von Wiesner (J. 1878. 1157) in Vorschlag gebrachte Phloroglucin empfehlenswerth, welches auf der mit Salzsäure benetzten Probe von Papier, falls sie geschliffenen Holzstoff enthält, eine rothviolette Färbung hervorruft. Bei Zellstoff dagegen ist die Probe unsicher und ist die mikroskopische Prüfung anzuwenden, welche bei einiger Uebung nie im Stiche lässt.

Mineralische Lumpensurrogate.

Im Gegensatze zu den pflanzlichen Lumpenersatzmitteln sind noch die mineralischen Lumpenersatzmittel anzuführen, welche in der Papierfabrikation Anwendung finden. Ein mässiger Zusatz von 5 bis 10 Proc. eines geeigneten Mineralkörpers zur Papiermasse nutzt in mehrerlei Hinsicht, ordinäre und mittelfeine Papiere gewinnen dadurch an Weisse, der bei sehr dünnem Papier eintretende Uebelstand des Durchscheinens wird in einem gewissen Grade dadurch aufgehoben, die Festigkeit des Papiers leidet nicht und endlich wird das Papier durch einen Zusatz von unorganischer Masse wohlfeiler. Eine Steigerung des Zusatzes bis auf 20 bis 25 Proc. macht dagegen das Papier rauh und brüchig und stumpft beim Schreiben die Federn ab. Die Haupteigenschaften, die ein erdiges Lumpenersatzmittel haben muss, sind niedriger Preis, weisse Farbe, Unlöslichkeit in Wasser und äusserst feine Zertheilung. Das erste mineralische Ersatzmittel ist sandfreier Thon, geschlämmter Porzellanthon oder Porzellanerde, die unter den Namen Chinaclay, Kaolin, Bleicherde in den Papierfabriken Eingang finden (J. 1881. 889), ferner feingemahlener ungebrannter Gyps — häufig gefälltes Calciumsulfat —, welches den Fabrikanten unter dem Namen Annaline, *pearl-hardening* oder

1) Liebigs Annal. 146. 130.

Milchweiss zugeht. Es übertrifft an Weisse den Porzellanthon, dessen Farbe stets etwas ins Gelblichgraue spielt, lässt sich aber nicht so fein zertheilen und gibt keinen so fetten Brei wie der Thon. In letzterer Hinsicht verdient den Vorzug das durch Fällung dargestellte Baryumsulfat, welches seit 1850 in den Papierfabriken Anwendung gefunden hat. Auf 100 Kilogrm. Ganzstoff verwendet man 15 Kilogrm. teigförmiges Barytweiss. Seit einigen Jahren findet auch der fein gemahlene Bauxit sowie gefällte Magnesia Anwendung.

Die Fabrikation des Hand- oder Büttenpapieres.

Die Verfertigung des weissen Papieres geschieht auf zweierlei Weise, nämlich:

A. *Nach der* älteren *Methode*, bei welcher die Handarbeit, namentlich bei der Bildung der Bogen aus dem breiartigen Papierzeuge vorherrschend ist, weshalb das nach diesem Verfahren dargestellte Papier Hand- oder Büttenpapier genannt wird; die hergestellten Bogen sind von beschränkter Länge und Breite.

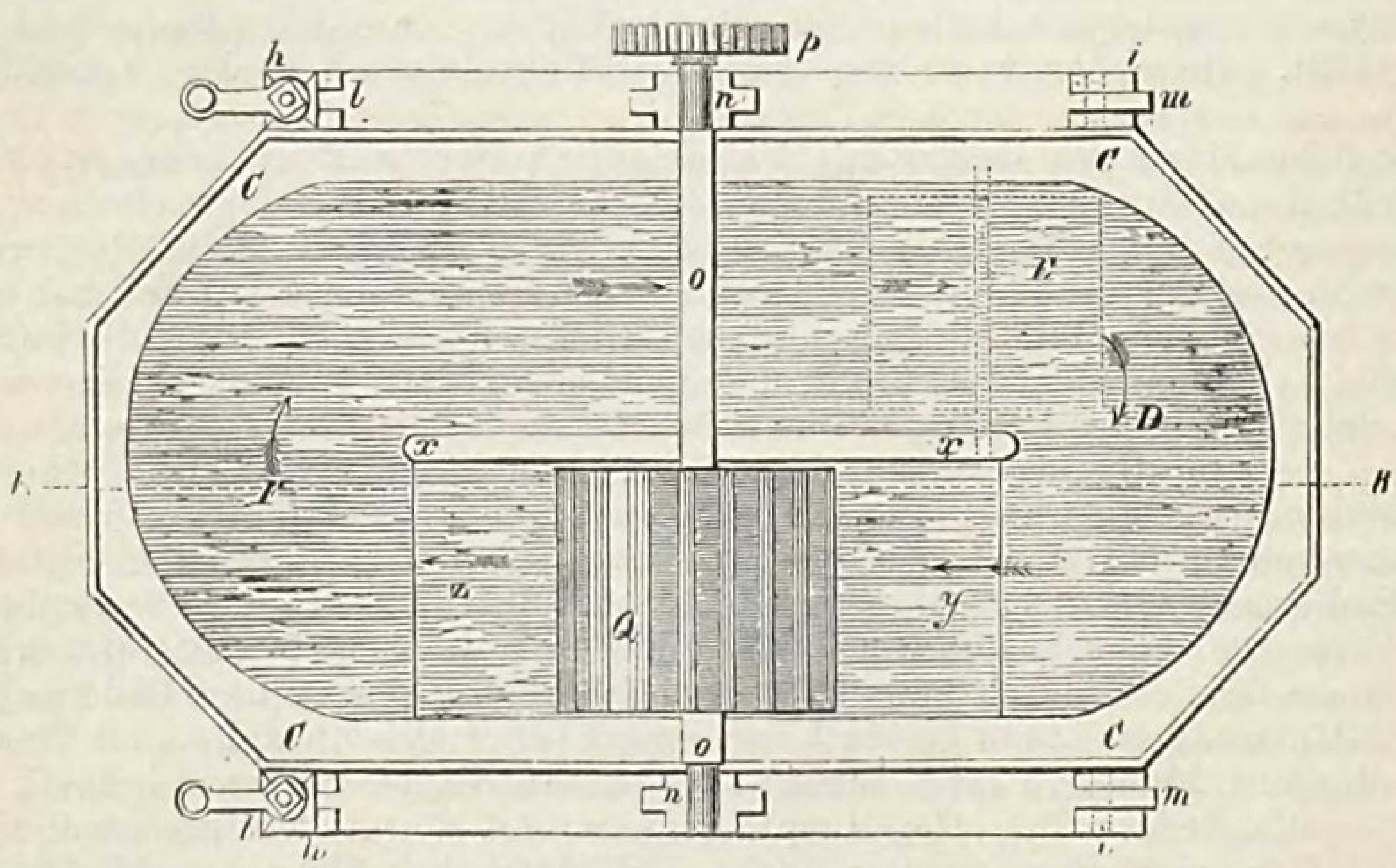
B. *Nach der* neueren *Methode*, welche, mit Hülfe von Maschinen ausgeführt, ein Blatt von sehr ansehnlicher Breite und jeder beliebigen Länge darstellt; das so erhaltene Papier heisst Maschinenpapier oder Papier ohne Ende.

Die Verarbeitung der Lumpen zu Halbstoff und dann zu Ganzstoff.

Die mechanische Vorrichtung, deren man sich zur Verarbeitung der zerschnittenen und gereinigten Lumpen in feine Fäserchen bedient, heisst im Allgemeinen das Geschirr oder die Papiermühle, und bearbeitet das Material in Vermengung mit Wasser, so dass sie es unmittelbar in Form eines Breies (Stoff, Zeug) liefert, welcher nur noch einer Verdünnung mit mehr Wasser bedarf, um auf Papier verarbeitet zu werden. Die meist verwendete holländische Stoffmühle oder der Holländer hat eine mit Messern besetzte, schnell um ihre Axe, laufende Walze und ein unter dieser angebrachtes, aus ähnlichen Schienen oder Messern gebildetes Grundwerk (Fig. 253 u. 254). Der Kasten *C* ist ein Trog aus Holz, Stein oder Gusseisen. Der hohle ovale Raum des Holländerkastens wird durch eine Wand *x* in zwei Abtheilungen, die Arbeitsseite (wo das Zermalmen der Lumpen vor sich geht) und die Laufseite geschieden, die aber an den schmalen

Holländer.

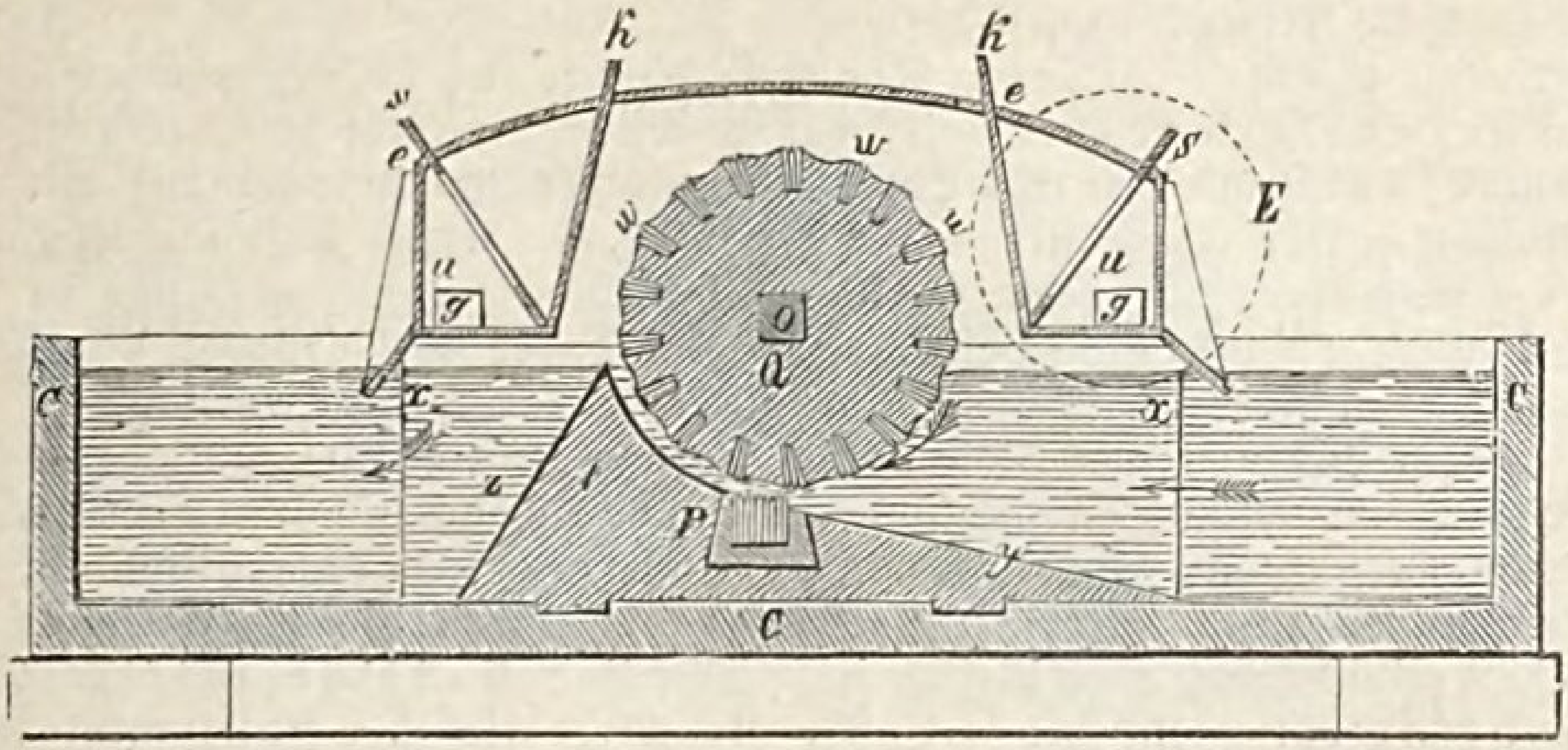
Fig. 253.



Seiten des Kastens mit einander in Verbindung stehen. Die Arbeitsseite, in der die Walze und das Grundwerk sich befinden, ist etwas breiter als die andere Abtheilung, daher steht die Papiermasse an der leeren Seite stets höher als an der Walzenseite und daher dieser auch mit einer gewissen, durch die Unterschiede im Niveau bedingten Geschwindigkeit zuströmt. Unter der Walze ist auf dem Boden des Holländerkastens

ein massiver, eichener Holzblock *t*, der **Kropf**, der mit seinem oberen concaven Theile fast den vierten Theil des Umkreises der Walze concentrisch umfasst und zu beiden Seiten in einer geneigten Fläche abfällt, die in der Figur mit *y* bezeichnete ist sanft abgedacht, *z* dagegen ist sehr steil. Ausserhalb zwischen den Ständern *hi* befinden sich

Fig. 254.



zwei starke Bohlen *lm*, in welchen die Metalllager *n* für die eiserne Welle *o* angebracht sind. Auf der eisernen Welle befindet sich die Walze *Q* aus Eichenholz. Auf dem Umkreise der Walze ist eine Anzahl Messer eingelassen, welche mit der Walzenaxe parallel stehen und deren Kanten 3 bis 5 Centimeter über die cylindrische Oberfläche des Holzkörpers vorstehen. Dieselben sind entweder aus weicherem Stahl oder aus verstähltem Eisen, selten und nur bei Ganzstoff-Holländern sind die Schienen aus Bronze (mitunter Phosphorbronze). Senkrecht unter der Walze ist in einer Vertiefung des Kropfes das **Grundwerk** eingelassen. Das Grundwerk besteht aus einer Vereinigung einer Anzahl auf der Kante stehender, zugeschärfter Schienen von demselben Materiale wie die Schienen der Walze.

Damit bei der Bewegung der Walze kein Papierstoff durch Centrifugalkraft herausgeschleudert werde, ist ein Theil des Kastens mit einem Dache, der Haube, bedeckt. An jedem der beiden Enden der Haube ist durch einen Boden ein dreiseitiger Raum *u* abgeschlossen, welcher an der gegen die Walze hin gekehrten Seite anstatt der Wand einen mit Messingdraht bespannten Rahmen hat. Gegen diesen Rahmen wird, so lange bei der Arbeit im Holländer das Auswaschen des Papierstoffes nöthig ist, von der schnell umlaufenden Walze Stoff geschleudert; das unreine Wasser dringt dabei durch die Siebe in die Räume *u* und fliesst durch die Oeffnungen *g* ab. Ist das Auswaschen beendigt, so schliesst man das Wasserzuleitungsrohr und schiebt vor jede Waschscheibe ein Brett *k*, damit dem Stoff fernerhin kein Wasser mehr entzogen werde. — Die Arbeit in der Stoffmühle geschieht auf folgende Weise: Nachdem der Kasten mit der erforderlichen Wassermenge angefüllt worden ist, werden die zerschnittenen Hadern hineingeschüttet. Hierauf wird die Walze in Bewegung gesetzt, mit einer Geschwindigkeit von 100 bis 150 Umläufen in einer Minute. Die Messer derselben schlagen mithin äusserst schnell in die Flüssigkeit und ziehen die Lumpen mit Gewalt in den Raum hinein, der zwischen dem Walzenumkreise und dem Grundwerke sich befindet, zerreissen sie, indem die Messer der Walze und die des Grundwerkes wie Scheerenschneiden gegen einander wirken, und werfen endlich die Lumpen über die höchste Kante des Kropfes wieder aus. Von hier fliesst die Masse über die steile Abdachung des Kropfes *z* herunter, stösst dabei auf den Theil, der in dem zunächst liegenden Theile des Kastens sich befindet, und bewirkt so eine langsame Strömung, welche die Papiermasse stets wieder von der Seite *y* der Walze zuführt. Auf diese Weise wird der doppelte Erfolg erzielt, dass in der ununterbrochen bewegten Masse die Lumpen sich nicht absetzen können, dass ferner alle Theile derselben wiederholt unter die Walze gelangen. Der Halbstoff wird entweder sofort in den Ganzstoff-Holländer abgelassen und weiter verarbeitet, oder er ist zum Bleichen bestimmt und wird nach einer unten zu beschreibenden Methode behandelt.

Bleichen des Halbstoffes. Das **Bleichen** geschieht entweder mit Chlorgas, oder mit Chlorwasser, oder mit Chlorkalk und anderen Bleichsalzen. Für die Haltbarkeit und Festigkeit des herzustellenden Papiers ist die Chlorbleiche nur dann von Nachtheil, wenn das Chlor zu lange

einwirkte, in welchem Falle die Faser mürbe wird, oder wenn man übersehen hat, das überschüssige Chlor und die daraus entstandene Salzsäure durch Auswaschen und durch Anwendung von sogenanntem Antichlor zu entfernen. — Um mit Hülfe von gasförmigem Chlor zu bleichen, leitet man das auf bekannte Weise dargestellte Chlorgas zuerst zur Reinigung in Waschflaschen und dann in eine hölzerne Kammer, in welcher der feuchte Halbstoff ausgebreitet liegt. Das überschüssige Chlorgas entweicht in einen Behälter, in welchem sich ebenfalls Halbstoff befindet, um denselben zum Bleichen vorzubereiten. Die mit Chlor behandelte Masse wird durch eine Seitenöffnung aus der Kammer entfernt, mit Wasser ausgewaschen, mit Soda, Potasche oder gefaultem Harn neutralisirt und nach Umständen mit Antichlor behandelt. Auf 100 Kilogrm. Halbstoff rechnet man 2,5 bis 5 Kilogrm. Kochsalz behufs der Chlorgasentwickelung. — Wenn die Bleiche mit Chlorkalk geschehen soll, von welchem man auf 100 Kilogrm. Halbstoff 1 bis 2 Kilogrm. anwendet, entfernt man den Chlorkalk mit Wasser und digerirt mit der wässerigen Lösung den Halbstoff. Der Chlorkalk wirkt energischer, wenn zugleich kleine Mengen von Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt werden. Da die Anwendung einer zu grossen Menge Schwefelsäure jedoch sehr leicht eine Schwächung der Faser herbeiführen könnte, so ist neuerdings die Kohlensäure zur Zersetzung des Chlorkalkes vorgeschlagen worden.

Antichlor. Um das von der Bleiche im Papierstoffe zurückgebliebene Chlor und die durch die Einwirkung des Chlors entstandene Salzsäure zu neutralisiren, setzt man beim darauf folgenden Waschen etwas Soda, oder besser Antichlor zu, da namentlich der letzte Rest von Chlor der organischen Substanz hartnäckig anhängt und durch blosses Waschen kaum beseitigt werden kann. Als Antichlor hat man bisher hauptsächlich Natriumsulfit, Zinnchlorür, Natriumthiosulfat vorgeschlagen. Ueber die Art, wie das Natriumthiosulfat auf Chlor wirkt, sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, welche sich durch die folgenden drei Gleichungen ausdrücken lassen:

$$Na_2S_2O_3 + 8Cl + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl \quad (1)$$
$$Na_2S_2O_3 + 2Cl + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl + S \quad (2)$$
$$2Na_2S_2O_3 + 2Cl = Na_2S_4O_6 + 2NaCl \quad (3)$$

Nach G. Lunge (1879) scheint es, als ob die hauptsächlichste Zersetzung nach der Gleichung (3) stattfände. Daneben geht aber jedenfalls die Reaction nach der Gleichung (1) einher, denn die Flüssigkeit wird stark sauer. Auch bildet sich vielleicht nach der Gleichung

$$2Na_2S_2O_3 = Na_2S_3O_6 + Na_2S \quad (4)$$

Sulfid und Trithionat, welche dann durch die freigewordene Säure unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzt werden, woraus sich der öfters auftretende Geruch nach Schwefelwasserstoff erklärt. Die nach (1) auftretende freie Säure kann ferner einen weiteren Antheil von Thiosulfat zersetzen, wobei Schwefligsäure frei wird, welche aber nicht auf das Chlor wirkt, weil sie von dem Schwefelwasserstoffe in Beschlag genommen wird; auch dies würde eine Abscheidung von Schwefel bewirken. Aber abgesehen hiervon wird schon durch Reaction (4) jedenfalls so viel Thiosulfat zersetzt und seiner Wirksamkeit als Antichlor entzogen, dass dieser Verlust den durch die Reaction (1), gegenüber (3), entstehenden Gewinn mehr als ausgleicht und als Endresultat nicht einmal die chlorbindende Wirkung der Gleichung (3), also nicht ganz ein Atom Chlor auf 1 Mol. Thiosulfat oder 145 Grm. Chlor auf 1 Kilogrm. Thiosulfat erreicht wird. — Ein Molekül Natriumsulfit ($Na_2SO_3 . 7H_2O$) entfernt 1 Molekül Chlor (Cl_2), indem Salzsäure und Natriumsulfat sich bilden; man wendet das Sulfit gemengt mit Natriumcarbonat an, damit auch die entstandene Salzsäure neutralisirt werde. Durch Auswaschen entfernt man darauf das Natriumsulfat und das Chlornatrium. Das weit billigere Calciumsulfit lässt sich eben so gut als Antichlor anwenden wie das Natriumthiosulfat. Ein Molekül Zinnsalz ($SnCl_2 . 2H_2O$) nimmt ebenfalls ein Molekül Chlor (Cl_2) auf, wodurch Zinnchlorid ($SnCl_4$) entsteht. Man wendet das Zinnsalz in salzsaurer Lösung an. Nach vollendeter Einwirkung setzt man so viel Natriumcarbonat zu, als erforderlich ist, um die Salzsäure zu sättigen. Die sich dabei ausscheidende Zinnsäure bleibt in der Papiermasse. J. Kolb (1868) hat die Sulfite und Thiosulfate durch Ammoniak ersetzt. Bemerkenswerth ist, dass 1818 Uffenheimer in seiner Fabrik in Guntramsdorf in Oesterreich seinen Halbstoff durch Leuchtgas entchlorte. Es wäre wohl von Interesse, das Leuchtgas von Neuem als Antichlor zu versuchen. Vielleicht wäre auch Benzol, Photogen, Petroleumäther und ähnliche Kohlenwasserstoffe zur Entchlorung der Papiermasse geeignet.

Bereitung des Ganzstoffes. Nachdem durch Waschen und Anwendung von Antichlor alle durch die Bleiche dem Halbstoffe mitgetheilten, dem Papier nachtheiligen Substanzen entfernt worden sind, kommt der Stoff in den Ganzstoff-Holländer, um in Ganzstoff verwandelt zu werden. Der Ganzstoff-Holländer unterscheidet sich von dem Halbstoff-Holländer dadurch, dass seine Walze, wie sein Grundwerk eine grössere

Anzahl Schienen enthält, die Walze dem Grundwerke mehr genähert ist und weit schneller umläuft. In gut bereitetem Ganzstoffe müssen alle Fasern gehörig und gleichmässig zerkleinert sein, was man daran erkennt, dass die breiartige Masse beim Ausgiessen aus einem Gefässe kleine Klümpchen wahrnehmen lässt und mit Wasser verdünnt als eine milchähnliche Flüssigkeit erscheint.

Blauen. Ungeachtet der sorgfältigsten chemischen Bleiche ist der Ganzstoff nie vollkommen weiss, sondern besitzt stets noch einen schwachen gelblichen Schein, welchen man durch das sogenannte Blauen möglichst zu entfernen strebt. Zu diesem Behufe setzt man dem Ganzstoffe in dem Holländer, kurz bevor er völlig fein gemahlen ist, eine kleine Menge blauer Farbe: Ultramarin, Berlinerblau, Indig, Anilinblau (früher Smalte oder andere blaue Kobaltfarben) zu, zuweilen in einem solchen Verhältniss, dass ein schwach bläulicher Ton der Papiermasse bemerklich wird. Vom Ultramarin (der alaunfesten Sorte) setzt man auf 100 Kilogrm. trockene Papiermasse, je nach der Stärke der Bläuung, 0,5 bis 1,5 Kilogrm. zu.

Das Leimen des Ganzstoffes. In vielen Fällen, insbesondere bei der Bereitung des Maschinenpapieres, wird der bereits gebläute Ganzstoff im Holländer noch geleimt. Dieses Verfahren wird das Leimen in der Bütte oder die Masseleimung genannt. Die Leimung des Papierstoffes anstatt des Papierblattes gewährt mancherlei Nutzen, denn man umgeht nicht allein das Leimen als besondere Arbeit, die mit Aufwand an Zeit und Arbeitslohn verknüpft ist, sondern man erreicht auch eine weit gleichförmigere, durch die ganze Masse des Papierbogens hindurch gehende Leimung, während das in Bogen geleimte Papier aus drei Schichten besteht, zwei äusseren, aus geleimtem Papier bestehend, und einer inneren aus ungeleimtem Papier; in dieser physischen Beschaffenheit liegt auch der Grund, dass derartiges Papier an radirten Stellen, wo man also die Schicht des geleimten Papiers entfernt hat, löscht. Gewöhnlicher Leim ist bei der Masseleimung nicht wohl anzuwenden, da derselbe in der Zeit, die bis zur Herstellung des vollendeten Papierbogens verstreicht, leicht fault. Dagegen hat sich die vegetabilische Leimung vollkommen bewährt, die immer auf die Anwendung von Harz (Colophonium) und Alaun oder Aluminiumsulfat hinaus kommt. Alle Vorschriften stimmen darin überein, dass sie zunächst die Darstellung einer Lösung von Harz in Natronlauge (also wesentlich Natriumpinat) verlangen, welche dann im Holländer durch Alaun oder Aluminiumsulfat zersetzt wird. Das Stärkemehl, das man gewöhnlich zusetzt, hat bei der Bereitung des vegetabilischen Leimes nur eine untergeordnete Bedeutung und lässt sich auch ohne Nachtheil weglassen; im Allgemeinen aber gibt es der Flüssigkeit eine dicklichere Beschaffenheit, in deren Folge der durch die Alaunlösung entstandene Niederschlag sich langsamer senkt und deshalb gleichmässiger mit der Faser verbindet, weshalb auch bei Anwendung von Stärkemehl ein geringeres Quantum Leim genügt, als im gegentheiligen Falle.

Nach den Arbeiten von Wurster (J. 1878. 1155) beruht die vegetabilische Leimung des Papieres keineswegs auf einer Fällung harzsaurer Thonerde, wie bis 1877 fast allgemein angenommen wurde, sondern auf derjenigen von freiem Harze. Conradin in Chur hat nachgewiesen, dass man mit freier Säure ebenso gut wie mit Aluminiumsulfat leimen kann. Es ist aber nicht rationell, das letztere ganz durch freie Säure zu ersetzen. Es ist räthlich, nur einen Theil des Aluminiumsulfates durch Säure zu ersetzen. Dieses Resultat zu erzielen, gelang Conradin erst nach einer Reihe von Versuchen, aber schon seit einiger Zeit fabricirt derselbe auf diesem Wege Papiere, welche an Weisse, Griff, Leimung u. dgl. den nur mit Aluminiumsulfat geleimten Papieren vollkommen ebenbürtig sind (J. 1879. 1106).

Geringere Grade von Festigkeit erreicht man durch Anwendung gewöhnlicher weisser Seife (am besten Oelseife, von welcher man auf 100 Kilogrm. trocknen Ganzstoff 3 Kilogrm. nimmt, die durch eine gleiche Menge Alaun zersetzt werden), in diesem Falle ist es Aluminiumpalmitat und -oleat, welches die Papierfaser umgibt, die Poren des Papiers ausfüllt und das Eindringen von Flüssigkeit verhindert. Mittlere Grade von Festigkeit und Steifheit erhält man durch vereinigte Anwendung von Harz- und Oelseife. Wachsseife (durch Kochen von weissem Wachs mit Aetznatronlauge erhalten) wird ihrer reinen weissen Farbe wegen gegenwärtig nur noch hier und da bei der Anfertigung reiner Schreibpapiere angewendet. Statt des

harzsauren Aluminium lassen sich auch andere unlösliche harzsaure Verbindungen als vegetabilischer Leim verwenden, so namentlich das harzsaure Zink, welches man erhält, wenn man die dem Holländer zugegebene gewöhnliche Harzseife statt mit Alaun mit Zinkvitriol oder mit Chlorzink zersetzt. Ein Theil des Alauns kann namentlich zu Zeichenpapier mit Vortheil durch Magnesiumsulfat (aus Kieserit) ersetzt werden.

Handpapier.

Die Verfertigung der Papierbögen durch Schöpfen.

Die Ueberführung des mit Wasser zu einem dünnen Brei verdünnten Ganzstoffes in Papierbögen geht vor sich durch Ausbreitung des Stoffes zu einer dünnen gleichförmigen Schicht und durch Entwässerung dieser Schicht, verbunden mit Verdichtung der zurückgebliebenen festen Masse. Die Entfernung des Wassers geschieht auf dreierlei Weise, nämlich durch Filtration, hierauf durch Druck und zuletzt durch Verdunstung.

Die erste der Operationen, durch welche aus dem Ganzstoff das Papier dargestellt wird, ist das Schöpfen, wodurch der flüssige Stoff auf einer siebartigen Fläche, der Form, zu einer dünnen Schicht ausgebreitet wird, wobei zugleich eine Abscheidung eines grossen Theiles des Wassers durch Filtration stattfindet. Der Ganzstoff, so wie er den Holländer verlässt, fliesst entweder sofort in die Schöpfbütte, aus welcher die Papierbögen geschöpft werden, oder er wird in einen besonderen Kasten, den Stoff- oder Zeugkasten gebracht, in welchem er bis zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt wird. Die Schöpfbütte ist ein rundes oder länglich viereckiges Gefäss aus Holz, welches mit Bleiplatten ausgefüttert und auf Unterlagen gestellt ist. An der einen Seite der Bütte steht der mit dem Schöpfen beschäftigte Arbeiter, der Schöpfer. Quer über der Bütte liegt ein breites Brett, die Brücke oder der Steg, und dicht neben demselben der gegen jenen etwas geneigte kleine Steg, welcher dazu dient, die Papierform schnell nach dem grossen Stege hinzuschieben. Der grosse Steg ist mit einer senkrechten Stütze, dem Esel, zum Anlehnen der Formen versehen. Der Bütteninhalt wird während des Schöpfens erwärmt.

Die zum Schöpfen des Ganzstoffes angewendeten Papierformen sind ein Gewebe oder Geflecht aus Messingdraht, das so beschaffen sein muss, dass es das Wasser möglichst schnell abfliessen lässt, ohne Papierstoff hindurchzulassen. Man hat zwei Arten von Formen, nämlich

1) die gerippten Formen, deren Gitter aus parallel neben einander liegenden Drähten besteht, welche in gewissen, durch Querleisten bestimmten Entfernungen mit einander durch quer durchflochtene Bindedrähte verbunden sind, welche letztere, indem sie höher als die Bodendrähte liegen, im Papier dünne Stellen bilden, die beim Durchsehen als helle Linien sich zu erkennen geben. Auf solchen Formen dargestelltes Papier heisst geripptes Papier, welches stets zu den mittleren oder geringen Papiersorten zu rechnen ist, bei dessen Fabrikation weniger Glätte der Oberfläche, als Verminderung der Arbeitszeit verlangt wird;

2) die Velinformen bestehen, nicht wie die gerippten Formen aus einem Geflechte, sondern aus einem auf dem Webstuhle gefertigten feinen Messingdrahtgewebe. Das mit diesen Formen geschöpfte Papier, das Velinpapier, erhält eine zartgekörnte, ebene Oberfläche, der durch Pressen und Satiniren grosse Glätte und selbst ein gewisser Grad von Glanz ertheilt werden kann. Beim Durchsehen erscheint es gleichförmig und zeigt keine helleren und dunkleren Linien wie die gerippten Papiere.

Die Arbeit an der Schöpfbütte geschieht von zwei Arbeitern, nämlich dem Schöpfer, welcher mit den Formen das Papier aus der Bütte nimmt, und dem Kautscher, welcher die so entstandenen Papierbogen ab und zwischen die Filze einlegt, eine Arbeit, welche das Kautschen genannt wird. Nachdem die Bütte mit Ganzstoff angefüllt worden ist, rührt man den Bütteninhalt mit der Schöpfkrücke von Zeit zu Zeit durch. Der Schöpfer fasst eine mit dem Deckel versehene Form an der Mitte der schmalen Seite mit beiden Händen, taucht sie schräg in den breiartigen Bütteninhalt, stellt sie darin horizontal, nimmt sie wieder heraus, schüttelt sie einige Male hin und her, um das Ablaufen des Wassers zu befördern und den überflüssigen Ganzstoff abzuwerfen, und schiebt sie endlich auf den kleinen Steg. Hierauf nimmt

der Schöpfer eine zweite Papierform, die auf dem grossen Stege bereit liegt, und schöpft einen zweiten Bogen. Mittlerweile legt der Kautscher den Bogen von der ersten, ihm zugeschobenen Form auf die Filze. Zu dem Ende lehnt er einige Sekunden lang die Form schräg an den Esel, damit das Wasser möglichst ablaufe, legt sie hierauf umgekehrt auf den Filz, drückt ein wenig darauf und hebt sie wieder auf, wobei der Papierbogen auf dem Filze liegen bleibt. Die leere Form wird dem Schöpfer zurückgegeben. Der Kautscher bedeckt den ersten Papierbogen mit einem Filze, auf welchen er den zweiten Bogen bringt u. s. f. Der Schöpfer kann in einem Tage gegen 5000 Bogen fertigen.

Sobald durch die Arbeit des Schöpfens und Kautschens ein Stoss von einer gewissen Höhe entstanden ist, so wird über den obersten Papierbogen noch ein Filz, darüber ein Brett gelegt und der ganze Stoss unter die Presse gebracht. Das Pressen trägt wesentlich mit dazu bei, die Festigkeit und Glätte des Papieres zu erhöhen. Wollte man den Papierbogen nach dem Schöpfen nur trocknen, so würde das Papier eine lockere und schwammige Beschaffenheit erhalten und im hohen Grade wassereinsaugend sein. Man sucht daher mit der Entfernung des Wassers eine Verdichtung der Papiermasse durch Pressen zu bewirken.

Durch das Auspressen kann das Papier selbstverständlich nicht von allem Wasser befreit werden; man muss es daher nach dem Auspressen trocknen, welches in der Weise geschieht, dass man die Papierbogen in gehörig gelüfteten Räumen (entweder Trockenböden oder besonderen Trockenhäusern) auf Schnüren aufhängt. Um an Raum zu sparen, hängt man meist zwei bis fünf Bogen übereinander.

Das Leimen der Papierbögen.

Die getrockneten Papierbögen sind, sofern sie nicht bereits in der Bütte geleimt wurden, wassereinsaugend, weich und von geringer Haltbarkeit. In diesem Zustande heisst das Papier ungeleimtes Papier und eignet sich nur zur Anwendung als Lösch- oder Fliesspapier, Filtrirpapier, Pack- oder Druckpapier. Behufs seiner Benutzung als Schreib- und Zeichenpapier ist es dagegen nothwendig, dass das Papier geleimt werde. Durch das Leimen sollen die Poren des Papieres mit einer Substanz angefüllt werden, welche der Feuchtigkeit widersteht und die Capillarität des Papieres aufhebt; will man also die Fasern, aus denen das Papier besteht, zusammenkleben, sie in eine festere Verbindung mit einander bringen und dem Papierbogen dadurch grössere Steifheit, Festigkeit und Härte geben. Der gewöhnliche Leim kann diese Bedingungen nicht erfüllen, weil er im getrockneten Zustande beim Zusammenbringen mit Wasser wieder erweicht. Dieser Uebelstand wird aber beseitigt, wenn man dem Leim ein lösliches Aluminiumsalz, wie Alaun, Aluminiumsulfat, Chloraluminium zusetzt. Dadurch wird der Leim vor dem schnellen Verderben bewahrt und in einer Weise verändert, dass er einmal im Papiere eingetrocknet, vom Wasser nicht wieder aufgeweicht und klebrig gemacht wird. Die Leimung erfolgt, indem der Leimer 80 bis 100 Bogen in die Hände nimmt und in der Leimbütte so bewegt, dass jeder Bogen in zweiter Wendung mit Leimlösung getränkt ist. Ein guter Arbeiter leimt in 12 Stunden 40 bis 50 000 Bogen. Die Trocknung des Papieres nach der Leimung darf weder zu schnell noch zu langsam und muss in luftigen Räumen stattfinden. Die meisten Papiersorten erlangen durch Pressen ihre Vollendung, nur die feinsten Papiere (z. B. Briefpapiere) werden noch durch das Satiniren geglättet. Man satinirt entweder in der Presse oder mittelst eines Walzwerkes (Satinirmaschinen).

Die hauptsächlichsten Papiersorten.

Die Papiersorten des Handels zerfallen in drei Hauptgattungen, nämlich:

A. Schreib- und Zeichenpapier, von denen die Schreibpapiere wieder zerfallen in die geringste Sorte, das Conceptpapier, das mittelfeine Kanzleipapier und die feinsten Sorten, als Post- oder Briefpapier, und das Velinschreib- oder Briefpapier.

B. Druckpapier, von welchen man wieder unterscheidet eigentliches Druckpapier für Buchdrucker in seinen verschiedenen Arten, als Conceptdruck, Kanzleidruck, Postdruck und Velindruck, Notendruckpapier und Kupferdruckpapier und Seidenpapier, welches letztere zum Einwickeln von Gold- und Silberwaaren, zum Einlegen zwischen Kupferstiche u. dgl. dient.

C. Lösch- und Packpapier. Das Lösch- oder Fliesspapier ist stets ungeleimt und erscheint in seiner feinsten Sorte als Filtrirpapier; das Packpapier ist gewöhnlich halb geleimt und erscheint bald als gelbes Strohpapier, blaues Zucker- und Nadelpapier u. s. w.

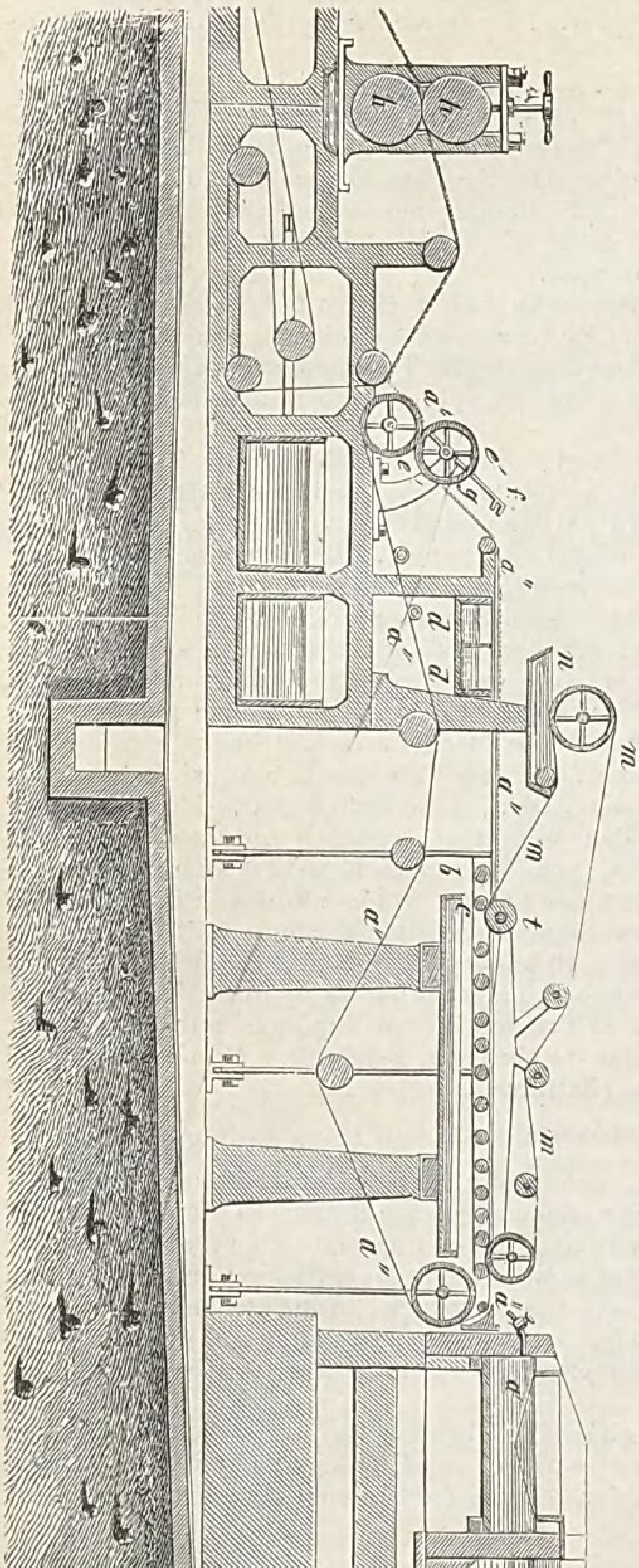
Maschinenpapier.

Die Fabrikation des Maschinenpapiers.

Bei den Bestrebungen, die auf eine Einführung der Maschine zur Verfertigung der Papierbogen gerichtet waren, hat man zweierlei Wege eingeschlagen; auf dem einen suchte man Bogen von der gewöhnlichen Grösse nach einem Verfahren herzustellen, dem immer noch die alte Fabrikations-

methode zu Grunde lag, auf dem anderen Wege und nur dieser letztere hat zum Ziele geführt, bildete man sehr lange Papierblätter (endloses Papier) von einer in gewissen Grenzen veränderlichen Breite, welche erst später als fertiges Papier in einzelne Bogen zerschnitten wurden. Unter den vorgeschlagenen Maschinen haben sich die Formen mit gerader Form oder die sogenannten Schüttelmaschinen am meisten bewährt, namentlich sind sie zur Fabrikation feiner Papiere die allein tauglichen.

Fig. 255.



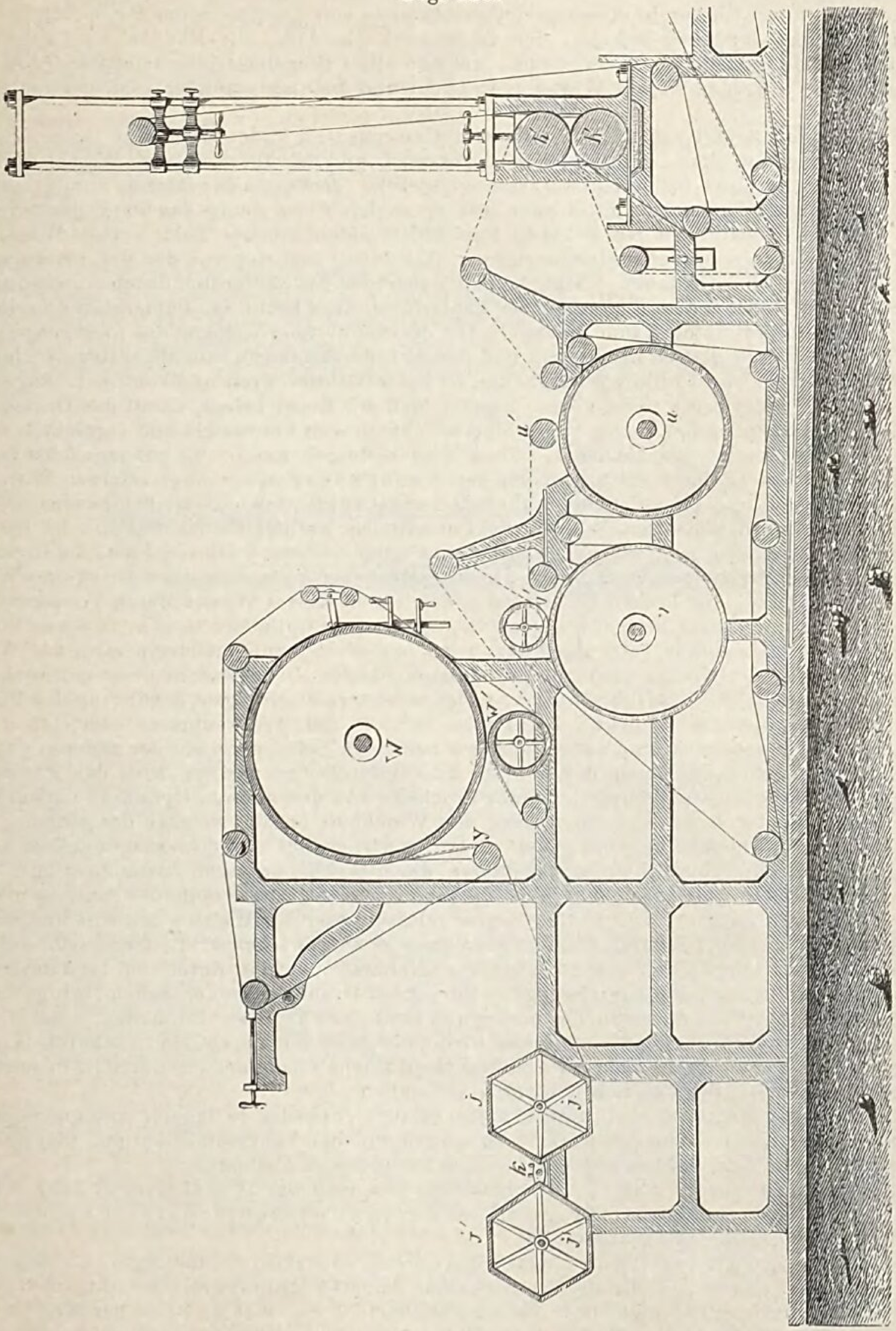
Um ein fortlaufendes Papierband von unbestimmter Länge und einer bestimmten Breite zu erzeugen, hat die Maschine den von der Stoffmühle kommenden Ganzstoff nach einander 1) auf die passende Consistenz durch Verdünnen mit Wasser zu bringen; 2) den Ganzstoff durch die Knotenmaschine von Knoten zu befreien; 3) mit dem von Knoten befreiten, breiartigen Ganzstoff mittels des Regulators den Stoff- oder Zeugbehälter regelmässig so zu speisen, wie es zur geordneten Ablieferung des Stoffes auf die Form und zur Erzeugung eines möglichst gleichdicken Papierblattes erforderlich ist; der Ganzstoff wird in einen gleichmässigen Strahl von der Breite des herzustellenden Papieres ausgebreitet; 4) der so zuströmende Ganzstoff wird in ein scharfgerandetes Blatt geformt; 5) das so entstandene Papierblatt von dem grössten Theile des Wassers zu befreien und zwar durch Abtropfenlassen, durch luftverdünnten Raum und durch Pressen; 6) den zurückgebliebenen Rest des Wassers durch Wärme zu entfernen, indem man das Papier um grosse mit Dampf geheizte Cylinder führt; 7) das fertige Papier mittels einer Papierschneidemaschine in Bogen von den üblichen Formatgrössen zu zerschneiden.

Nachdem der Ganzstoff auf den erforderlichen Grad der Feinheit gebracht worden ist, wird er durch Rührvorrichtungen mit Wasser verdünnt. Nachdem der Ganzstoff durch die Knotenfänger von allen Unreinigkeiten befreit worden ist, kommt er auf die Papiermaschine. Eine Papiermaschine ist in den beiden Zeichnungen Fig. 255 und 256 im senkrechten Durchschnitt dargestellt. Die Zeichnung ist ihrer Länge wegen in zwei Theile getrennt worden. Fig. 256 ist demnach als die Fortsetzung von Fig. 255 zu betrachten. Der Bewegungsmechanismus ist weggelassen.

Nachdem der Ganzstoff durch die Knotenmaschine a gegangen ist, fliesst er in den schmalen Trog a' und wird mittels des Regulators der Form der Papiermaschine übergeben. Die Form a'' ist ein endloses Metalldrahtsieb von der Art wie die gewöhnlicher Velinformen, dessen oberer Theil in seiner ganzen Breitenausdehnung von einer

Anzahl hohler Kupferwalzen unterstützt und dadurch vollkommen horizontal erhalten wird. Der untere Theil der Form a'' ist durch einige Walzen in einem stumpfwinkeligen Zickzack ausgespannt. Die zunächst dem Regulator a' liegenden Walzen liegen sehr nahe nebeneinander,

Fig. 256.



weiterhin sind sie entfernter. Die Form hat eine doppelte Bewegung, nämlich einmal die fortschreitende in der Längenrichtung, wodurch das entstandene Papierblatt weiter geführt wird und ununterbrochen neue leere Theile des Metalldrahttuches dem darauffliessenden Ganzstoff

dargeboten werden, weil die Form fortwährend circulirt; das andere Mal erhält die Papierform eine schüttelnde Bewegung in der Richtung nach ihrer Breite, um das Abfliessen des Wassers aus dem auf der Form ausgebreiteten Stoff und auch die gleichförmige Vertheilung der Masse selbst zu befördern. Zur Regelung der Dicke der Papierschicht liegen an der Stelle oder nahe derselben, wo der Ganzstoff auf die Papierform tritt, quer über dieselbe zwei Messinglineale, deren untere Kanten in einem geringen Abstande von der Fläche der Form sich befinden. An beiden Seiten der Form befinden sich Lederriemen *m*, damit die Ränder des Papierblattes glatt und gerade ausfallen. Diese Riemen nehmen alle Unregelmässigkeit des Randes mit fort. In dem Gefässe *n* werden sie mit Wasser gewaschen und dadurch von aller anhängenden Papiermasse befreit.

Der aus dem Behälter *c* auf die Papierform fliessende Brei bildet sofort eine lockere Schicht, indem die Fasern auf dem Drahtgewebe sich absetzen, und das überschüssige Wasser durch das Gewebe in den darunter befindlichen Kasten *c* abgeben. Bei *t*, wo der Riemen zum Zwecke der Rückwärtsbewegung aufsteigt, lüftet oder löst er zugleich ein wenig das Papierblatt von der Form. Obgleich das sich fortbewegende Papierblatt einen grossen Theil seines Wassers abgegeben hat, ist es doch bei weitem noch nicht fest genug, um sich von der Form frei nach der Presswalze bewegen zu können. Man kommt daher der Entwässerung durch Anwendung des Luftdruckes zu Hülfe, indem man unter der Papierform, kurz bevor das Papierblatt dieselbe verlässt, einen luftverdünnten Raum erzeugt. Der Kasten *d*, über welchen das noch schwammige Papierblatt mit seiner ganzen Breite geht und dessen Inneres mit dem Saugapparate in Verbindung steht, ist oben offen, sonst luftdicht gearbeitet, 50 bis 60 Centim. breit und von einer Länge gleich der Breite der Papierform; seine oberen Kanten sind mit Leder belegt, damit das Drahtgewebe sich luftdicht auflegen kann. Das Papierblatt ist nun so weit entwässert und verdichtet, dass es ohne Form, die nun leer zurückkehrt, seinen Weg verfolgen kann. Es geht zunächst frei von der Form über ein endloses Filztuch nach der Nasspresse *h* aus zwei eisernen Walzen bestehend, welche durch eine Pressschraube oder angehängte Gewichte auf einander gepresst werden. Die eine der eisernen Walzen wirkt unmittelbar auf das Papier und gibt der ihr zugekehrten Seite bereits eine gewisse Glätte. Damit auch die dem endlosen Filztuche zugekehrte Seite die gleiche Wirkung erfährt, passirt das Papierblatt auf einem Filz noch ein zweites Walzenpaar *h'*. Es folgt zum Schlusse die Entfernung des letzten Restes Wasser durch Trocknen in der Trockenpresse. Diese besteht aus grossen gusseisernen Cylindern *u*, *v*, *w*, in deren Höhlung Wasserdampf von ungefähr 130° eingeführt wird, um sie bis zur Siedetemperatur des Wassers zu erhitzen. Diese Cylinder sind mit den entsprechenden Druckwalzen *u' v' w'*, auch jedes Walzenpaar mit einem Filztuche versehen, welches letztere die innigste Berührung des Papieres mit dem Trockencylinder bewirkt. Das Papier wird in der Trockenpresse durch die Dampfwärme getrocknet und auch, und zwar zuerst auf der einen Seite, dann auf der anderen geglättet. Während des Ueberganges von der zweiten Trockenpresse zur dritten wird das Papier sehr schwach wieder befeuchtet, durch den beim Trocknen von den unteren Cylindern aufsteigenden Wasserdampf, wodurch es denjenigen Grad von Weichheit erhält, welcher das gehörige Glattpressen sichert. Die Wirkung der Presse *w w'* ist gleichwohl nicht so ausgezeichnet als jene von *v v'*, die das Papierblatt in einem feuchteren, daher geschmeidigeren Zustande erhält. Darin ist auch der Grund zu suchen, warum meist die eine zuerst geglättete Seite des Papieres merklich glätter ist als die andere. Das fertige Papier verlässt unter der Walze *y* den Filz und geht auf den sechsstäbigen Haspel *j*, durch dessen Umdrehung es aufgewickelt wird. Ist derselbe angefüllt, wozu gegen 60 Drehungen gehören, so schneidet man das Papierblatt durch und lässt durch einen Stoss den Hebel *k* eine halbe Kreisbewegung um seinen Drehungspunkt machen, bringt dadurch den zweiten Haspel *j'* an die Stelle des ersten und lässt das Papier auf ihn laufen. Beim Uebergange von der Trockenpresse auf den Haspel wird das Papierblatt durch Längenschnitte dergestalt zertheilt, dass seine Breite in mehrere Theile zerlegt, folglich das ganze breite Blatt in schmälere Blätter getrennt wird, die sich nebeneinander aufwickeln.

Das auf der Maschine verfertigte Papier gelangt entweder in langen zusammengerollten Blättern in den Handel, namentlich zur Anwendung in der Tapetenfabrikation, zum Zeichnen u. s. w., oder man schneidet es in Bögen nach den verlangten Formaten.

Papierprüfung. Auf Grund zahlreicher Versuche hat Hartig im J. 1881 folgende Tabelle (Seite 529) von Qualitätsnormen der hauptsächlichsten Papiersorten (natürlich frei von Holzschliff) aufgestellt.

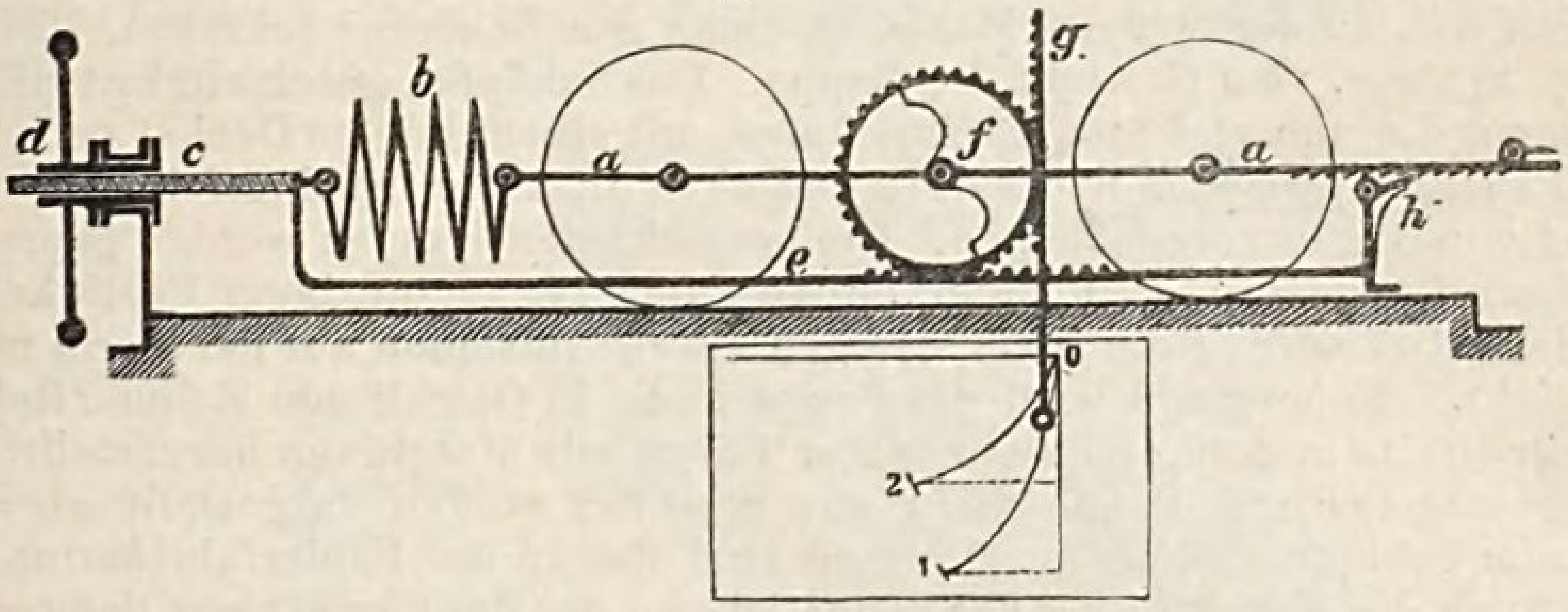
Zur Festigkeitsprüfung[1]) wurden Apparate von Heuer und Reusch angegeben. Bei letzterem ist das eine Ende des zu prüfenden, etwa 15 Millim. breiten und bis 300 Millim. langen Papierstreifens in einem festen Klemmbacken auf der rechten Seite der Maschine eingespannt, während das andere Ende von der Spannvorrichtung gefasst wird, welche an dem auf

1) J. 1881. 890; 1882. 1009; Dingl. polyt. J. 235. 414; 245. 64 u. 568.

Papiersorte.	Aschen-gehalt Proc.	Reisslänge Kilom.	Bruch-dehnung Proc.	Arbeitsmodul Meterkilogrm.
Fliesspapier	0,5	0,90	1,0	0,006
Druckpapier, Harzleimung	2,0	2,0	2,0	0,027
Conceptpapier	2,0	3,0	2,5	0,050
Mundirpapier, Briefpapier	2,0	4,0	3,0	0,080
Geschäftsbücher-, Urkundenpapier, Actendeckel — Harzleimung	2,0	4,5	3,5	0,105
Geschäftsbücher-, Urkundenpapier, Actendeckel — Thierische Leimung	1,0	5,5	4,5	0,165
Pergamentpapier	0,6	5,4	4,8	0,173

vier Rädern in Schienen laufenden Wagen *a* (Fig. 257) befestigt ist. Der Wagen steht durch eine Schraubenfeder *b* mit der Spindel *c* in Verbindung, welche durch Drehen der als Handrad ausgebildeten Mutter *d* nach links verschoben werden kann. In fester Verbindung mit der Schraubenspindel *c* ist eine horizontal geführte Zahnstange *e*, in welche ein auf der Axe *f* des Wagens sitzendes Rad eingreift; auf derselben Axe befindet sich ausserhalb des Wagens ein Zahnsector,

Fig. 257.



mit welchem die senkrecht geführte Zahnstange *g* in Eingriff steht, deren unteres Ende mit einem Schreibstifte versehen ist. Dieser Stift drückt auf die seitwärts am Gestelle befestigte, mit Papier überdeckte, senkrechte Schreibtafel und verzeichnet die Festigkeitscurve.

Die Wirkungsweise des Apparates ist nun folgende: Wäre der eingespannte Papierstreifen gar nicht dehnbar, so würde die Feder in Folge der Zugkraft sich mehr und mehr verlängern, der Wagen aber in Ruhe bleiben. Die Verschiebung der Zahnstange *e* nach links würde das Rad und den Zahnsector auf *f* drehen und damit die Zahnstange *g* abwärts schieben. Der Schreibstift zeichnet eine senkrechte Linie, deren Länge der Federspannung entspricht. Durch Vergleich mit der für jede der dem Apparate beigegebenen verschieden starken Federn hergestellten Federscala lässt sich der ausgeübte Zug unmittelbar in Kilogramm ablesen. Ist kein Material eingespannt, so wird bei Umdrehung des Rades *d* sich die Feder zunächst etwas dehnen, der Stift etwas nach abwärts gehen, bis die Reibungswiderstände überwunden sind und der Wagen in Bewegung geräth. Von da an bleibt die Feder unverändert gespannt, der Stift beschreibt eine wagerechte Linie, welche als Null-Linie oder Abscissenaxe der zu bezeichnenden Curve zu benutzen ist. Hat man nun einen Probestreifen eingespannt, der sowohl Festigkeit als Dehnung zeigt, so ist klar, dass durch die Verschiebung des Wagens bezw. die Horizontalbewegung des Schreibstiftes unmittelbar die Dehnung des Papieres und durch die Streckung der Feder *b* bezw. die Senkrechtbewegung des Schreibstiftes die dazu aufgewendete Zugkraft angegeben wird. Aus den beiden auf einander senkrechten Bewegungen des Stiftes resultirt die Diagrammlinie, deren Verlauf also die Beschaffenheit des Papieres sofort erkennen lässt. Die Curve 0,1 beispielsweise entspräche einem Papiere von grösserem Zerreissgewichte, aber geringerer Dehnbarkeit, das Diagramm 0,2 dagegen weniger festem, aber dehnbarerem Papiere. Damit im Augenblicke des Bruches des eingespannten Streifens die gedehnte Feder den Wagen nicht nachreisse, ist ein Sperrkegel *h* angebracht, welcher den Wagen zurückhält. Der kleine, bis zum Eingriff der Klinke stattfindende Ruck des Wagens gegen die Feder zu bewirkt dabei eine Ablenkung des Schreibstiftes in nahezu normaler Richtung zur Curve, so dass der Zerreisspunkt auf dem Diagramme mit aller Schärfe sichtbar gemacht ist.

Ueber den wahren Werth des untersuchten Papieres entscheidet der Flächeninhalt des Diagrammes, welcher proportional dem Arbeitsmodul ist. Dieser Arbeitsmodul ist nach Hartig $A = {}^2/_3 \frac{\delta}{100} R$, wobei δ die Verlängerung des eingespannten Streifens in Procenten seiner ursprünglichen Länge bei Ueberführung der Spannung von o bis zur Bruchspannung und R diejenige Länge (sog. Reisslänge) des Probestreifens in Kilometer bedeutet, bei welcher derselbe freihängend durch sein eigenes Gewicht reissen würde. Nach Hartig ist der Arbeitsmodul A der zuverlässigste und zutreffendste Ausdruck für die gesammte Widerstandsfähigkeit des Papieres gegen mechanische Einwirkungen aller Art.

Pappe und andere Papiere.

Fabrikation der Pappe.

Die unter dem Namen Pappe bekannten Blätter aus Papiermasse können erhalten werden durch Schöpfen von Bogen von der Dicke der herzustellenden Pappe — geschöpfte oder geformte Pappe, durch Vereinigen von frisch geschöpften Papierbogen durch Pressen — gekautschte Pappe, durch Aufeinanderleimen von fertigen Papierbogen — geleimte Pappe und nach Art des Maschinenpapieres auf der Pappmaschine mit Cylinder — Maschinenpappe.

1) Die geschöpfte oder geformte Pappe oder Tafelpappe ist die geringste Sorte, die nur zu ordinären Papparbeiten und zum Einpacken Anwendung findet. Als Material verwendet man diejenigen Lumpen, die sich nicht zur Herstellung von Papier eignen, ferner Buchbinderspäne, Abfall der Papierfabriken, altes Papier u. dgl. und in neuerer Zeit besonders Holzstoff. Gewöhnlich setzt man zu der fertigen Masse, ehe man zum Schöpfen schreitet, Thon oder Kreide, zuweilen bis zu 25 Proc. vom Gewicht der Pappe. Das Schöpfen geschieht mit Hülfe von groben gerippten Formen, die, um viel Stoff aufzunehmen, mit einem hohlen Deckel versehen sind. Das Kautschen und Pressen zwischen den Filzen und ohne dieselben wird auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung von Bogen vorgenommen. Die getrockneten Pappen werden gepresst und darauf durch ein Walzwerk gelassen. Die so erhaltene Pappe ist von geringer Festigkeit und äusserst weich, weil die Entwässerung der dicken Bogen durch Abtropfen auf der Form nur sehr unvollkommen geschieht. Neuerdings wird die Pappe auch in Gestalt von Rollen (Rollenpappe) von 0,6 bis 1,0 Meter Breite und 20 und mehr Meter Länge mit Maschinen hergestellt.

2) Die gekautschte Pappe wird aus besseren Stoffen dargestellt als die geschöpfte Pappe. Die zum Schöpfen dienenden Formen sind den in der Papierfabrikation angewendeten völlig gleich. Auch die Verfertigung der Pappe ist von der des Papiers nur dadurch verschieden, dass man beim Kautschen der Pappe immer erst einige in der Dicke eines starken Papieres geschöpfte Bogen ohne Zwischenlage auf einander legt, ehe wieder ein Filz darüber gedeckt wird. Es gibt hinsichtlich des Kautschens der Pappe zwei Verfahrungsarten; nach der einen werden, nachdem ein Bogen auf den Filz abgelegt ist, die übrigen Bogen einzeln nacheinander darübergekautscht, bis die erforderliche Dicke erreicht ist. Nach der zweiten nimmt der Kautscher die mit einem Bogen bedeckte Form in Empfang und behält sie, bis der Schöpfer mit der andern Form einen zweiten Bogen verfertigt hat; dann stürzt er die erste Form um, legt sie auf die zweite und drückt sie an. Wird die obere Form aufgehoben, so bleiben beide Bogen auf den unteren liegen; mit der leer gewordenen Form wird ein neuer Bogen geschöpft und das Verfahren wiederholt. Sobald auf diese Weise die erforderliche Anzahl Bogen auf einander liegt, kautscht man mit einem Male auf einen Filz und legt darüber sofort einen andern Filz. Letzteres Verfahren hat den Vortheil, dass durch den Druck der beiden Formen schon viel Wasser ausgepresst wird, ehe die Blätter zwischen die Filze kommen. Die in der Anzahl von 6 bis 12 zusammengekautschten Bogen werden durch das nachfolgende Pressen vollständig vereinigt. Eine besonders harte und dichte Sorte gekautschter Pappe bilden die Pressspäne (Glanzpappe), die beim Ausrüsten des Tuches, in den Buchdruckereien zum Pressen und Glätten der bedruckten Bogen u. dgl. Anwendung finden. Der Stoff dazu wird in der Bütte geleimt. In das Innere der Pressspäne legt man Papierbogen aus gröberem Stoffe.

3) Die geleimte Pappe (Kartenpapier) entsteht durch Aufeinanderkleben von 2 bis 15 Bogen geleimten Papieres, wobei man gewöhnlich sich des Stärkekleisters bedient. Die aneinander geklebten Bogen werden gepresst und zuweilen auch satinirt. Manche Sorte von Pressspänen, sowie das gesammte Bristol- oder Isabellenpapier, welches zur Miniaturmalerei mit Wasserfarben dient, gehört hierher. Die in neuerer Zeit häufig zu Relief-Ornamenten angewendete Steinpappe wird aus Ganzstoff, Leimlösung, gepulvertem Cäment, Thon und Kreide oder Barytweiss gebildet.

4) Die Maschinenpappe, nach Art des Maschinenpapiers auf der Cylindermaschine aus Pappstoff hergestellt, verdrängt immer mehr die durch Schöpfen und Kautschen dargestellte Pappe.

Das Papiermaché, wie es zu Dosen, Puppenköpfen, den Fleischmann'schen Figuren (in Nürnberg), zu Zuckerformen, Zellen für galvanische Batterien u. dgl. Anwendung findet, wird auf verschiedene Weise erhalten. Gewöhnlich bereitet man aus altem Papier durch Kochen mit Wasser einen Teig, den man nach Auspressung des überschüssigen Wassers mit Leimlösung, Gummi oder Stärkekleister versetzt und dann in geölte Formen drückt. Nach dem Trocknen werden die geformten Gegenstände mit Leinöl getränkt und dann bei höherer Temperatur getrocknet. Meist mengt man die Papiermasse mit Sand, Thon, Kreide oder Schwerspath. — Eine andere Sorte von Papiermaché besteht aus Papierbogen, die mit einem Gemenge von Leim und Kleister übereinander geklebt werden. Häufig wendet man hierbei Modelle oder Formen von Holz an, über die ein Papierblatt nach dem andern aufgezogen wird. Nach scharfem Trocknen auf den Formen werden die Gegenstände abgedreht, behobelt u. dgl. und dann lackirt. In neuerer Zeit ist vorgeschlagen, zu Brei gemahlenen Asbest als Zusatz zu Papiermaché zu verarbeiten.

Die Dachpappe (Stein- oder Theerpappe) ist mit heissem Steinkohlentheer oder auch einer Mischung von Theer und Pech getränkte, nach dem Tränken mit Sand bestreute und an der Luft getrocknete Pappe, meist Rollenpappe, welche zur Dachdeckung vielfache Anwendung findet.

Papier aus farbigem Stoff.

Die durch die ganze Masse hindurch gefärbten Papiere werden entweder auf die Weise dargestellt, dass man schon farbige Lumpen anwendet (naturfarbige Papiere, wie das braune Packpapier) oder den aus halbweissen Lumpen bereiteten Ganzstoff in der Bütte färbt (im Zeug gefärbte Papiere wie das Zucker- und Nadelpapier). Zur Fabrikation der letzteren nimmt man auf 50 Kilogrm. trockne Papiermasse folgende Substanzen, zu

Gelb:	2,5	Kilogrm.	Bleiacetat,
	0,45	„	Kaliumbichromat;
Blau:	2,5	„	Eisenvitriol,
	1,5	„	Ferrocyankalium;
Grün:	3	„	Blau,
	1,05	„	Gelb;
Violett:	1,05	„	Blauholzextract;
Rosa:	6	„	Limaholzextract;
Chamois:	3	„	Doppelvitriol,
	3	„	Chlorkalk u. s. w.

Gegenwärtig wendet man zum Färben der Papiermasse vielfach die Theerfarben, zur Erzeugung von Blau fast durchweg Ultramarin und in Wasser lösliches Anilinblau an. — In der Fabrikation der bunten Papiere bereitet man Lösungen mineralischer, chemischer oder pflanzlicher Farbstoffe nach den Regeln der Färberei (Saftfarben, flüssige Farben) oder rührt feine erdartige Farben (Deckfarben, Körperfarben) mit einer klebrigen Flüssigkeit (Stärkekleister, Lösung von arabischem Gummi, von Dextrin oder von mit Alaun versetztem Leim) an und trägt diese Flüssigkeit mittels eines Schwammes oder einer Bürste auf das Papier auf, wenn nur eine Seite gefärbt werden soll, oder zieht den Bogen ohne Weiteres durch die Farbenbrühe. Bei gemusterten Buntpapieren verfährt man ähnlich wie in dem Zeugdrucke und wendet auch entsprechende Druckmaschinen an. Die Fabrikation des Buntpapieres und der Tapeten bildet gegenwärtig einen wichtigen Industriezweig.

Graphitpapier. Das als Graphitpapier bekannte graue Nadel- oder Rostpapier, welches als Packpapier zum Einschlagen der Näh- und Stricknadeln und anderen kleinen feinen Stahl- und Eisenwaaren Verwendung findet und deren Rosten verhindern soll, wird als Handpapier hergestellt, indem man der Papiermasse kurz vor dem Schöpfen Graphitstaub zusetzt.

Das Pergamentpapier.

Das Pergamentpapier besitzt in den meisten seiner Eigenschaften eine solche Aehnlichkeit mit einer thierischen Haut, dass es mit Recht vegetabilisches Pergament (Phytopergament) genannt worden ist. Es entsteht durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder einer Lösung von Chlorzink auf ungeleimtes Papier. Nach Girard (J. 1876. 1066) gehen dabei die Papierfasern oberflächlich in Hydrocellulose über. Wendet man Schwefelsäure an, so ist die zweckmässigste Verdünnung: 1 Kilogrm. concentrirte Schwefelsäure und 125 Grm. Wasser. Durch diese Säure zieht man das Papier in der Weise hindurch, dass es gleichmässig auf beiden Seiten von der Säure benetzt wird. Die Zeitdauer der Ein-

wirkung der Säure auf das Papier wird durch die Beschaffenheit des letzteren bedingt. Je dicker oder je fester das Papier ist, desto länger muss die Säure einwirken. Bei den im Handel vorkommenden Fliesspapiersorten ist eine Zeitdauer von 5 bis 20 Sekunden hinreichend, um die Umwandlung zu bewirken. Nachdem die Säure lange genug eingewirkt hat, bringt man das Papier in kaltes Wasser, dann in verdünnte Ammoniaklösung und schliesslich wieder in Wasser, um alle Säure auszuwaschen, zuletzt trocknet man es. Beim freiwilligen Trocknen kraust sich das Pergamentpapier, so dass es unansehnlich aussieht. Um dieses zu verhindern, wird folgendes Verfahren angewendet: Eine Dampfmaschine zieht das endlose Papier zuerst durch einen Bottich mit Schwefelsäure, dann durch Wasser, Ammoniak und wieder Wasser, hierauf über Tuchwalzen, um es von einem Theile des Wassers zu befreien und endlich über polirte und erhitzte Walzen, durch welche es gepresst und geglättet wird.

Das Pergamentpapier, regelrecht bereitet, besitzt dieselbe Farbe und durchscheinende Beschaffenheit wie das thierische Pergament, auch hat sich bei ihm der faserige Zustand in eine hornartige Beschaffenheit verwandelt, und ebenso hat es in Bezug auf Cohäsion, Biegsamkeit, Hygroskopicität u. s. w. viel Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Pergament. In Wasser getaucht, wird es weich und schlaff, ohne an Festigkeit zu verlieren. Es lässt Flüssigkeiten nur vermöge der Dialyse durch sich hindurch (daher seine Verwendung in der Zuckerfabrikation zu osmotischen Zwecken). Es wird durch Kochen mit Wasser nicht angegriffen und fault auch nicht. Die werthvollen Eigenschaften des Pergamentpapieres lassen dasselbe in mancherlei Anwendungen als geeignet erscheinen, so namentlich als Material für Urkunden und Dokumente, Werthpapiere und überhaupt alle Schriftstücke, deren Erhaltung von Wichtigkeit ist. Ein anderer Vorzug des Pergamentpapieres im Vergleich mit dem gewöhnlichen Pergamente besteht darin, dass ersteres weit weniger als letzteres der Zerstörung durch Insekten ausgesetzt ist. Das Pergamentpapier bietet ferner den Vortheil dar, dass man ein darauf geschriebenes Wort nur schwierig verlöschen und durch ein anderes ersetzen kann, was eine gewisse Sicherheit gegen Fälschung gewährt. Die Festigkeit und Dauerhaftigkeit des Pergamentpapieres lässt dasselbe zu Plänen und namentlich zu Bauzeichnungen, die nicht selten der Nässe ausgesetzt sind, als besonders geeignet erscheinen. Ferner kann das Pergamentpapier zu Buchbinder- und Cartonnagen-Arbeiten, ferner als Ersatz für Leder (z. B. als sogenanntes Schweissleder bei der Hut- und Mützenfabrikation) ausgedehnte Anwendung finden. Anstatt der Thierblase eignet es sich zum Verschliessen von Gläsern mit eingemachten Früchten, mit Extracten, Syrupen u. dgl. zur Verbindung der Theile von Destillir- und anderen Apparaten, zu künstlichen Wurstdärmen (das Leimen des Pergamentpapieres geschieht mit einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak). In der Chirurgie verwendet man es statt der Leinwand, des Wachstuches und der Guttapertja bei eiternden und verjauchenden Wundflächen. Lüdicke und Menzel fanden, dass bei der Ueberführung des Papiers in Pergamentpapier durch Schwefelsäure die Dicke des Papieres um 35 bis 37 Proc. abnimmt, die Dichte um 32 bis 42 Proc. zunimmt; die Festigkeitszunahme beträgt das 4,5 bis 3,8fache.

Produktion an Papier. Nach dem Adressbuch der Maschinen-Papier- und Pappenfabriken, sowie der Holzstoff-, Strohstoff- und Cellulose-Fabriken von Güntter-Staib 1884/85 gibt es jetzt in:

	Papier-Fabriken	Papier-Maschinen	Holzschleifereien	Strohstofffabriken	Holzzellstofffabriken
Deutschland	620 (+31)	826 (+38)	437 (+40)	42	39 (+18)
Oesterreich-Ungarn .	193 (+ 6)	273 (+ 9)	150 (+ 9)	10 (+2)	17 (+ 4)
Schweiz	33 (+ 2)	43 (+ 2)	9	1	6 (+ 5)
Luxemburg	2	2	2	—	—

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Zunahme gegen 1883 (vgl. J. 1884. 1156).

Stärkefabrikation[1]).

Allgemeines. Das Stärkekorn, einer der verbreitetsten Stoffe des Pflanzenreiches, erscheint immer in organisirter Form und besteht aus Stärkesubstanz (Stärkemehl,

1) Literatur: W. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe, Leipzig, 1874; J. 1879. 683; 1880. 535; 1881. 575; 1882. 682; 1883. 668; 1884. 733; 1885. Art. Stärke.

Amylon), Wasser und kleinen Mengen mineralischer Stoffe. Das Stärkemehl nähert sich unter allen organischen Verbindungen in chemischer und morphologischer Hinsicht am meisten der Cellulose; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{24}H_{40}O_{20}$ (nach Nägeli $C_{36}H_{62}O_{31}$) ausgedrückt. In Folge seines lockeren Zusammenhanges lässt sich das Stärkemehl leicht in Stärkegummi (lösliche Stärke, Dextrin) und in Zucker (entweder Maltose oder Dextrose) überführen, und wird dadurch zu einer der in technischer Hinsicht wichtigsten Stoffe. Mit seltenen Ausnahmen kommt das Stärkemehl in Körnerform oder Kügelchen von bestimmter Gestalt und Grösse vor. Das einzelne Stärkemehlkorn ist nicht durch und durch homogen, sondern besteht aus zahlreichen, aneinander gelagerten Schichten, die im Allgemeinen, je weiter nach innen (nach Nägeli) um so wasserhaltiger sind. Der innerste Theil des Kornes stellt sich gewöhnlich als eine lufterfüllte Höhle dar, um welche herum die Schichten abgelagert zu sein scheinen. In der Regel liegen die dickeren Stellen aller Schichten sämmtlich nach einer Richtung hin; sind die Schichten überall gleich dick, so bleiben die Körner kugelförmig; sind sie in der Aequatorialzone dicker, so nimmt das Stärkemehlkorn eine linsenförmige Gestalt an u. s. w. Bei der mikroskopischen Prüfung zeigen sich die Grenzen der Schichten als Linien, bald mehr, bald weniger deutlich ausgeprägt, welche um die Centralhöhlung herumlaufen. Sein spec. Gewicht = 1,53. Durch Jodwasser wird die Stärke blau gefärbt; die hierbei entstehende Jodstärke hat (nach Bondonneau) die Formel $(C_6H_{10}O_5)_3J$.

J. Wiesner hat die Längen der Stärkemehlkörner bestimmt und dieselben in Millimetern angegeben.

Stärkekörner aus Kartoffeln	0,06 bis 0,10 Millim.
„ „ Maranta indica	0,01 „ 0,07 „
„ „ Bohnen	0,033 „ 0,039 „
„ „ der Sagopalme	0,065 Millim.
„ „ Linsen	0,033 „
„ „ Erbsen	0,057 „
„ „ Weizen	0,0283 „
„ „ Gerste	0,0203 „
„ „ Roggen	0,0369 „
„ „ Reis	0,022 „
„ „ Hafer	0,031 „
„ „ Buchweizen	0,009 „
„ „ Mais	0,020 „

Fig. 258 (S. 534) zeigt (nach Schleiden) Körner von Kartoffelstärke, Fig. 259 von Weizen. Die Kartoffelstärke bildet wegen der Grösse ihrer Körner ein etwas weniger feines Pulver als die Weizenstärke.

Eigenschaften des Stärkemehls. Das gewöhnliche Stärkemehl enthält im lufttrockenen Zustande noch ungefähr 18 Proc. Wasser. In diesem Zustande besitzt das Stärkemehl, obgleich es pulverförmig ist, doch noch grosse Neigung, sich zu Ballen zu vereinigen. An feuchter Luft aufbewahrtes Stärkemehl enthält gegen 35,5 Proc. Wasser. In kaltem Wasser, in Alkohol und Aether, ätherischen und fetten Oelen ist Stärkemehl vollkommen unlöslich. Bei einer Temperatur von 160° geht gewöhnliche Stärke in Dextrin über. Erwärmt man Stärkemehl mit der 12 bis 15fachen Wassermenge bis auf 55°, so findet keine sichtbare Veränderung der Stärke statt; bei einer Temperatur von 55 bis 58° beginnen die jüngeren Stärkekörner aufzuschwellen, und je höher die Temperatur steigt, eine desto grössere Anzahl von Körnern zeigt diese Wirkung. Nach Symons sind zum Quellen der verschiedenen Stärkekörner folgende Temperaturen erforderlich:

	Wenig gequollen	Stark gequollen	Völlig gequollen
Kartoffelstärke	55°	60°	65°
Weizenstärke	60	65	70
Sago	64	68	74
Bermuda Arrow-root	62	69	73
Mais- und Haferstärke	65	70	77
Reisstärke	70	75	80

Bei höherer Wärme verdickt sich die Flüssigkeit und bildet dann den Kleister, dessen Consistenz bis 100° noch zunimmt. Die Kleisterbildung geht vor sich durch das Platzen der Schichten und durch Wasseraufnahme der schwammigen Masse. Der Kleister enthält keine Stärke gelöst; auf Fliesspapier oder durch Frostkälte kann man demselben das Wasser entziehen. Das Steifungsvermögen des Kleisters aus den verschiedenen Stärkesorten ist ein verschiedenes,

Fig. 258.

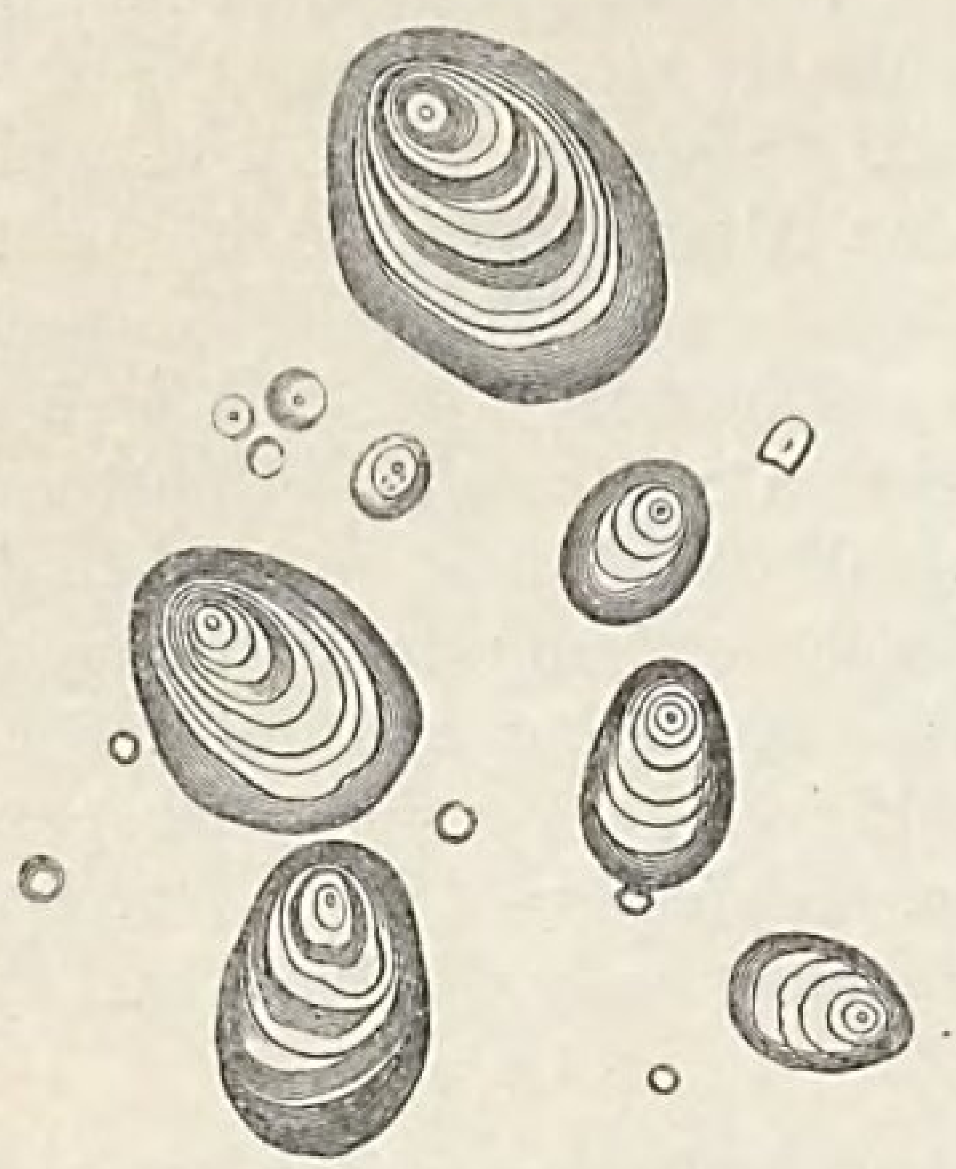
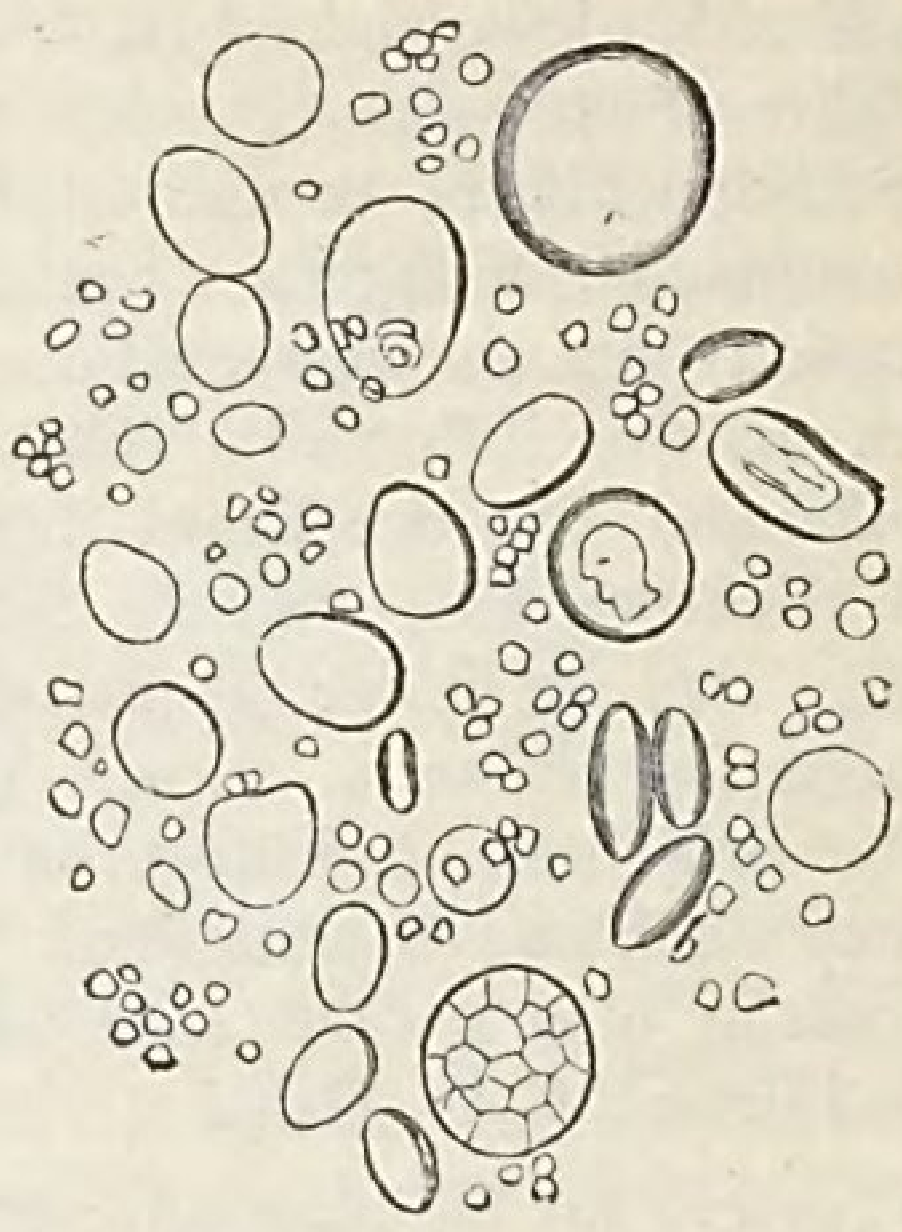


Fig. 259.



so ist nach J. Wiesner (1868) das Steifungsvermögen der Maisstärke bei gleicher Bereitung und gleicher Menge des zum Steifen verwendeten Kleisters grösser als das der Weizenstärke und dieses grösser als jenes der Kartoffelstärke. Durch längere Zeit fortgesetztes Kochen der Stärke mit Wasser löst sich die Stärke darin auf; 1 Th. Stärke löst sich in 50 Th. Wasser, beim Erkalten der Lösung scheidet sich ungefähr die Hälfte in Form von Kleister ab. Die Stärke wird durch Jod eigenthümlich blau oder violett gefärbt. Die trockene Stärke besitzt ein spec. Gewicht von 1,53, sie setzt sich demnach leicht aus dem Wasser ab. Alkalien und verdünnte Säuren bewirken schon in der Kälte Schwellen und theilweise Zerstörung der Schichten der Stärkemehlkörner. Durch die Einwirkung von siedendem Wasser, welches 0,2 Proc. Oxalsäure gelöst enthält, kann man die Stärke vollständig lösen. In der Lösung ist Dextrin enthalten. Ebenso löst sich Stärkemehl unter Dextrinbildung, wenn man die Stärke mit Malzauszug (Diastase) oder verdünnten Säuren zusammenbringt. Bei der Behandlung mit Speichel, organischen Säuren und verschiedenen anderen Lösungsmitteln wird der Hauptbestandtheil der Stärkekörner, von Nägeli mit dem Namen Granulose belegt, ausgezogen und es bleiben den Schichtungen entsprechende, aus Cellulose bestehende häufige Zellen zurück. Durch fortgesetzte Einwirkung von Malzauszug und Säuren geht die Stärke unter Wasseraufnahme in Dextrose oder in Maltose über[1]). Bei Hochdruck verflüssigt sich der Stärkekleister und geht in Dextrin und bei 160° zum grossen Theil in Maltose über. Das Stärkemehl löst sich in der Kälte in concentrirter Salpetersäure; Wasser fällt aus dieser Lösung eine explosive Verbindung, das Xyloïdin (welches von Uchatius als weisses Schiesspulver in die Technik einzuführen versucht worden ist). Beim Erhitzen von

1) Nach den Untersuchungen von Musculus findet die Bildung des Zuckers aus der Stärke dadurch statt, dass sich letztere unter Wasseraufnahme in Zucker und Dextrin spalte, während man früher annahm, dass die Stärke sich zunächst in das isomere Dextrin umwandle und das letztere dann unter Wasseraufnahme in Zucker übergehe. Die Richtigkeit der Angaben von Musculus ist durch die Arbeiten von E. Schulze und Märcker u. A. im wesentlichen bestätigt worden. Nach Bondonneau hatte die Stärke, bevor sie vollständig in Dextrose übergegangen ist, folgende Umwandlungen durchzumachen (vgl. J. 1879. 685):

	Drehung.	Mit Jod.	Mit abs. Alkohol.
Amylogen . . .	216	blau	unlöslich
Dextrin α . . .	186	roth	„
„ β . . .	176	farblos	„
„ γ . . .	164	„	löslich
Dextrose	52	„	„

Stärkemehl mit concentrirter Salpetersäure findet Bildung von Oxalsäure unter lebhafter Entwickelung von rothen Dämpfen statt. Der Stärkekleister wird an der Luft nach und nach sauer unter Bildung von Milchsäure.

Rohmaterialien der Stärkemehlfabrikation. Nur wenige Pflanzen enthalten die Stärke in solcher Menge, dass mit Vortheil daraus das Stärkemehl abgeschieden werden kann; diese Pflanzen sind a) die Kartoffeln (20 Proc. Stärke), b) der Weizen (55 bis 65 Proc.), c) der Reis (mit 70 bis 73 Proc.), d) der Mais (mit 56 bis 57 Proc.), e) die Wurzel von *Jatropha Manihot*, f) die Wurzel von *Maranta arundinacea*, g) das Palmenmark, h) die *Canna coccinea* (wegen des alle Monate erfolgenden Blühens *Tous le mois* genannt). In Deutschland stellt man das Stärkemehl nur aus Kartoffeln, Reis und Weizen dar.

Stärke aus Kartoffeln. I. Gewinnung der Kartoffelstärke. Die Kartoffeln bilden das wichtigste Material der Stärkefabrikation. Ihre mittlere Zusammensetzung ist folgende:

	Frische Knollen.	Bei 100° getrocknet.
Wasser	75,1	—
Albumin	2,3	9,6
Fett	0,2	0,8
Cellulose	0,4	1,7
Salze	1,0	4,1
Stärkemehl	21,0	83,8
	100,0	100,0

Sie enthält 25 Proc. Trockensubstanz oder 23 Proc. unlösliche Substanz und 77 Proc. Saft. Die Stärkekörner finden sich in den Kartoffeln in Zellen eingeschlossen, die zerrissen werden müssen, wenn es sich um die Fabrikation der Kartoffelstärke handelt. Fig. 260 zeigt einen feinen Querschnitt einer frischen gesunden Kartoffel unter dem Mikroskope betrachtet. An der Aussenseite der Kartoffel befinden sich einige Lagen flachgedrückter bräunlicher Zellen, die sich zuweilen in einzelnen Lappen *a* ablösen. Man nennt sie die Oberhaut der Kartoffel; an diese schliessen sich die Borkenzellen *b* an, welche zuweilen einen feinkörnigen Inhalt zeigen, meist aber nur

Fig. 260.

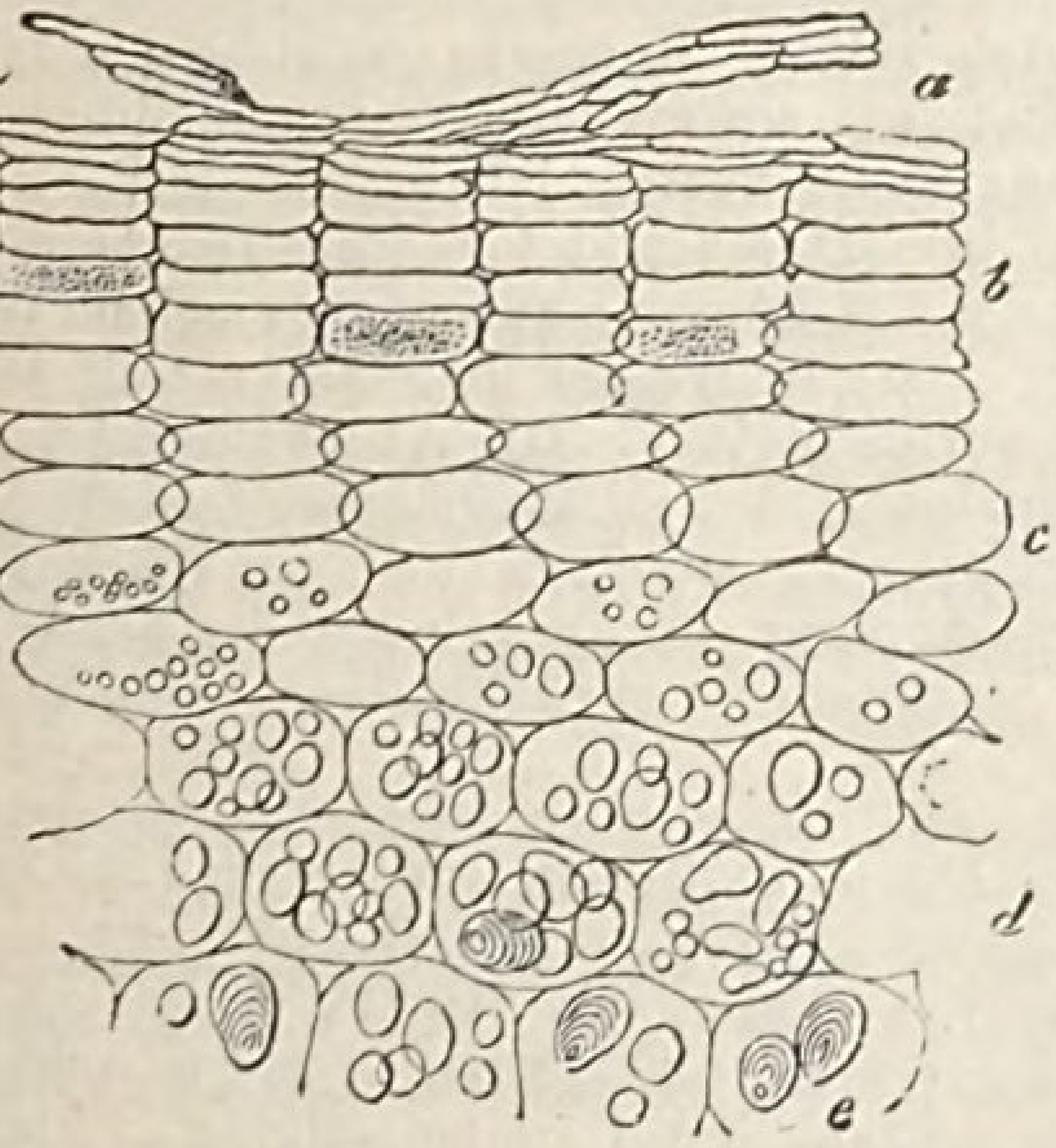
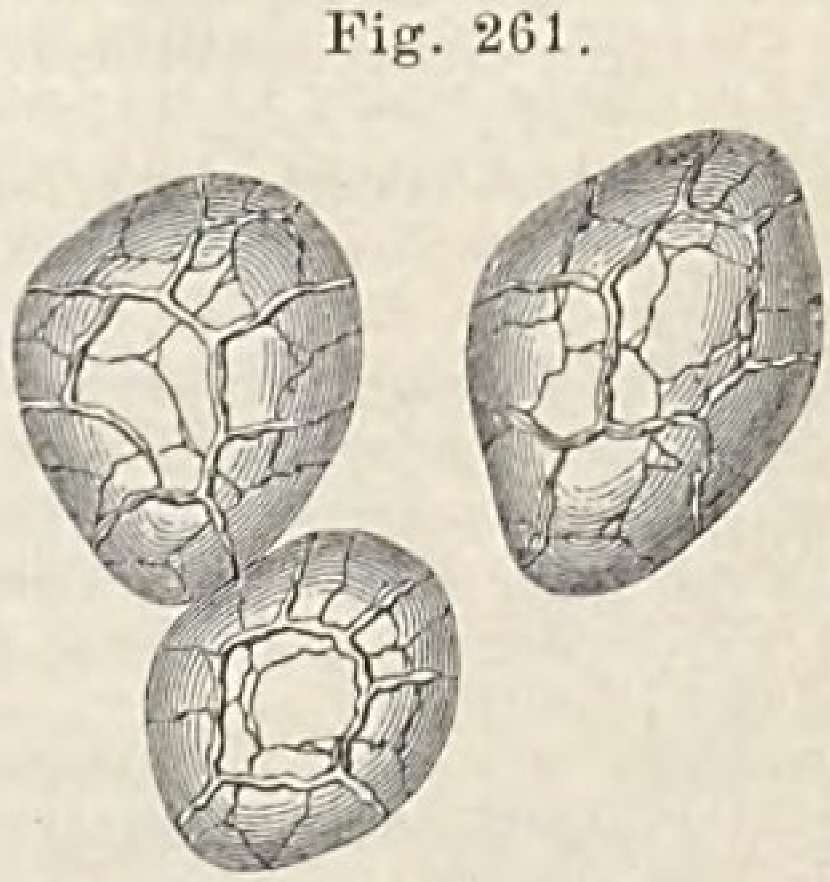


Fig. 261.



eine klare Flüssigkeit einschliessen. Weiter nach dem Innern der Kartoffeln zu, gehen sie nach und nach in die äussern *c* und durch diese in die innern Rindenzellen *d* über, mit welchen letzteren auch die Markzellen der Kartoffeln übereinstimmen. In den Markzellen liegen die Stärkekörner in der Zahl von 15 bis 20. In den äussersten Zellen sind fast nur kleine Körner, ebenso in den ganz jungen Kartoffeln; letztere scheinen mit der Kartoffel zu wachsen. Wird eine Kartoffel gekocht, so trennen sich die einzelnen Zellen von einander (das Mehligwerden der Kartoffeln)

(Fig. 261 S. 535). Die Stärkekörner jeder Zelle quellen auf und erfüllen den Raum bis auf kleine netzförmig verbundene Streifen, die aus geronnenem Eiweiss des Zellensaftes bestehen [1]).

Die Fabrikation des Stärkemehls aus den Kartoffeln zerfällt in

1) das Zerreiben der gereinigten Kartoffeln,
2) das Auswaschen des Stärkemehl aus dem Brei,
3) das Reinigen und Trocknen der Stärke.

Die Kartoffeln werden durch Waschen gereinigt und dann sofort auf den Trichter oder Rumpf gebracht, der sie nach und nach zu dem Reibcylinder gelangen lässt. Dieser besteht in den älteren Fabriken aus hölzernen, mit Reibeisenblech beschlagenen Walzen, deren untere Hälfte in Wasser taucht, um den dem Reibeisen anhängenden Kartoffelbrei abzuspülen. In neuerer Zeit bedient man sich allgemein zum Zerreiben der Kartoffeln des mit Sägezähnen versehenen Thierry'schen Reibcylinders, wie er in den Rübenzuckerfabriken zum Zerreiben der Rüben Anwendung findet. Die Leistung der Reibmaschine ist um so vollkommener, je vollständiger alle Zellen geöffnet, je weniger dagegen Zellen in Bruchstücke verwandelt werden. Man ertheilt den Cylindern eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 600 bis 900 Umdrehungen in der Minute. Ein Cylinder von einem Durchmesser von 0,50 Meter und einer Länge der Sägeblätter von 0,40 Meter kann, bei 800 Umläufen in der Minute, 14 bis 15 Hektoliter Kartoffeln in einer Stunde zu Brei reiben. Der Brei kommt sofort auf die Apparate zum Auswaschen.

Unter den zum Auswaschen des Stärkemehls aus dem Kartoffelbrei dienenden Apparaten war früher das Cylindersieb das gebräuchlichste. Dieser Apparat bestand wesentlich aus einem runden Metallsieb, in welchem ein Paar Bürsten langsam gedreht wurden, und den im Siebe befindlichen Kartoffelbrei unter fortwährendem Wasserzufluss so lange durchrieben, bis das Wasser hell abfloss, worauf der Rückstand entfernt und neuer Brei in das Sieb gebracht wurde. Das Auswaschwasser, welches die Stärkekörner suspendirt enthält, wird nach den Absetzbottichen geleitet. Das Auswaschen ist keineswegs ein vollkommenes und es bleibt ein nicht unbeträchtlicher Theil Stärke in dem Brei zurück; ferner geht das Auswaschen nicht ununterbrochen vor sich, das Ausleeren des erschöpften Breies und das Beschicken des Cylinders mit neuem Brei nimmt viel Zeit weg. Bei den ununterbrochen wirkenden Auswaschapparaten ist der Verlust an Stärkemehl möglichst vermieden, da man das Auswaschen des Breies längere Zeit fortsetzt, ohne jedoch dadurch die Arbeitsleistung des Apparates zu beeinträchtigen (J. 1882. 683).

Verfahren von Völker.

Nach Völker's Vorschlag wird die Struktur der Kartoffel theils mechanisch, theils chemisch, durch Verrottung zerstört und eine grössere Ausbeute an Stärkemehl erhalten. Die in Scheiben zerschnittenen Kartoffeln werden durch Maceration in Wasser von dem grössten Theile ihres Vegetationswassers beraubt, dann bringt man sie in Haufen, um eine Selbsterwärmung herbeizuführen; damit die unteren Schichten nicht von den oberen zusammengedrückt werden, wodurch der Luftzutritt verhindert wäre, bildet man die Haufen aus abwechselnden Schichten von Kartoffelsubstanz und Reissigholz oder Horden. Die Haufen überlässt man bei einer Temperatur von 30 bis 42° sich selbst. Nach etwa acht Tagen ist die Verrottung genügend vorgeschritten und der Faserstoff hat soweit seinen Zusammenhang verloren, dass die Kartoffelsubstanz in eine weiche, teigartige Masse verwandelt ist. In der Masse befinden sich Stärkemehl, Faserstoff und Schale in einem breiartigen und lockeren Gemenge neben einander, sodass nun eine vollständige Abscheidung des Stärkemehls auf mechanischem Wege leicht ausführbar ist. Man weicht zu diesem Behufe die Masse in Wasser und lässt sie durch ein groblöcheriges Sieb gehen, wobei die gröbsten Theile zurückbleiben. Die Abscheidung der gröberen Theile geschieht mit Hülfe eines Haar- oder Drahtsiebes, dessen Maschen so fein sind, dass nur das Stärkemehl und feine Fasertheilchen hindurchgehen. Die Trennung der Stärkekörner von den Fasertheilchen geschieht durch einen Schlemmapparat, durch welchen die Faser durch das Wasser fortgeführt wird, während die schweren Stärkekörner zurückbleiben. Das Verfahren ist wenig empfehlenswerth.

Das Trocknen der Kartoffelstärke.

Aus der erhaltenen milchweissen Flüssigkeit setzt sich in den Sammelbottichen nach einigen Stunden alle Stärke vollständig ab. Nachdem die darüber stehende Flüssigkeit abgelassen wurde, rührt man das Stärkemehl mit neuem Wasser an und lässt einen Augenblick ruhen, damit schwere Körper, wie Steinchen, Erde u. s. w., sich ablagern können, und zieht das aufgeschlemmte Stärkemehl durch ein feines Sieb. Das Abschlämmen wird, je nach der Stärkesorte, welche man darzustellen beabsichtigt, nochmals oder auch zweimal wiederholt, wobei man Siebe mit engeren Maschen als vorher anwendet. Nach dem letzten Auswaschen setzt sich das Stärkemehl am Boden der Sammelbottiche ab und bildet eine genügend harte Masse, um sich leicht in Stücke schneiden zu lassen. Man bringt nun diese Stücke auf mit

1) Vergl. W. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe in chem. und physiol. Beziehung, Leipzig 1874.

Leinwand bedeckte Horden und breitet durch Schütteln die Stärke darauf aus. Nach etwa 24 Stunden bringt man die abgetropfte Stärke auf eine Gypsunterlage von 2 Decimeter Dicke und lässt sie je nach der Witterung und Jahreszeit 1 bis 2 Tage darauf liegen. Durch den Gyps wird der Stärke so viel Wasser entzogen, dass sie nun den Trockenkammern übergeben werden kann. In neuerer Zeit verwendet man statt dessen Schleudern oder Filterpressen. Soll die Stärke zur Fabrikation von Dextrin oder Stärkezucker dienen, so braucht man sie nicht zu trocknen. Die feuchte Stärke, welche ungefähr 33 Proc. Wasser enthält und den Namen grüne Stärke führt, lässt sich, ohne zu verderben, längere Zeit aufbewahren. Die Temperatur der Trockenstuben darf im Anfange nicht über 60° steigen, weil sonst in Folge des hohen Wassergehaltes die Stärke sofort in Kleister übergehen würde.

Gewinnung der Weizenstärke.

II. Von den Cerealien findet allein der Weizen zur Fabrikation der Stärke Anwendung. Die Zusammensetzung des Weizenkornes ist etwa folgende:

	(I)	(II)
Wasser	12,75	12,35
Stärke	64,58	63,10
Unlösliche Asche	1,00	0,20
Fett	1,61	1,78
Zellstoffe	2,71	3,86
Unlösliche Albuminate	9,65	9,56
Dextrin	1,53	1,62
Zucker	1,39	0,51
Lösliches Albumin	0,29	1,38
Lösliche Asche	0,71	1,44
Extractivstoffe	3,59	3,27
	99,81	99,07

(I) Stammbaumweizen. (II) Rheinischer Weizen von Cleve.

Man wählt zur Stärkefabrikation eine Weizensorte, die auf mässig cultivirtem Boden gebaut wurde und arm an Kleber, reich an Stärkemehl ist. Man zieht deshalb einen weissen mehligen Weizen einem braunen hornartigen vor.

Man unterscheidet verschiedene Arten der Gewinnung der Weizenstärke, nämlich

A. mit Gährung (älteres Verfahren), α) aus ungeschrotetem oder β) aus geschrotetem Weizen,

B. ohne Gährung (neueres Verfahren).

Die Gewinnung der Stärke aus Weizen mit Gährung (Sauerverfahren, Halle'sches Verfahren) ist, obgleich keineswegs ein rationelles Verfahren, doch in Deutschland noch immer das gebräuchlichste; man unterscheidet dabei folgende vier Operationen:

1) das Einquellen und Gähren des Weizens,
2) das Auswaschen der Stärke (das Austreten) aus der gegohrenen Masse,
3) das Auswaschen und Reinigen der gewonnenen Stärke,
4) das Trocknen derselben.

Wird ungeschroteter Weizen verarbeitet, so übergiesst man den Weizen in Quellbottichen mit Wasser und lässt ihn weichen, bis er zwischen den Fingern mit Leichtigkeit zerdrückt werden kann. Zur Absonderung der Hüllen zerquetscht man die Körner entweder durch Treten in Säcken, welche in einer flachen Kufe mit Wasser übergossen sind, oder zerdrückt sie zwischen Walzen und verdünnt den erhaltenen Brei mit Wasser, in welchem sich der grösste Theil des Stärkemehls und des Klebers aufschwemmt, zieht das milchige Wasser von den zurückbleibenden Hüllen ab und schlämmt so lange ab, bis das Wasser klar abläuft. Das milchige Wasser überlässt man in Sammelbottichen sich selbst. Es lagert sich eine Schicht ziemlich reiner Stärke ab und darüber eine Lage durch Kleber verunreinigter Stärke. Nach einigen Tagen ist das darüber stehende Wasser sauer und ein Theil des Klebers in der entstandenen Milchsäure, Essigsäure und Propionsäure gelöst worden; man ersetzt es durch frisches Wasser, lässt auch dieses sauer werden und fährt so einigemal fort. Darauf wird die Stärke mit frischem Wasser angerührt, absetzen gelassen und zum Trocknen gebracht.

Wendet man Weizenschrot zur Darstellung der Stärke an, so rührt man dasselbe mit Sauerwasser, d. h. dem von einer vorhergehenden Operation herrührenden, sauer gewordenen Wasser zu einem dünnen Brei ein und überlässt die Masse in Bottichen der Gährung. Unter Mitwirkung eines Theiles des Klebers, der in Hefe übergegangen ist, erleidet die durch das Einweichen in Wasser in dem Weizen entstandene kleine Menge Zucker die geistige Gährung; es findet reichliche Kohlensäureentwickelung statt und es bildet sich eine Decke, die gehoben

und später durchbrochen wird. Nun geht die Alkoholgährung in die Essig- und später auf Kosten eines kleinen Theiles Stärke in die Milchsäuregährung über; durch die so entstandenen Säuren löst sich der Kleber, während Stärkemehl und Hülle ungelöst zurückbleiben. Sobald die Flüssigkeit in den Gährungsgefässen ziemlich klar erscheint und beim Kneten in der Hand die Stärke leicht abgibt, ist die Masse zum Auswaschen geeignet. Je nach der Temperatur sind 12 bis 30 Tage erforderlich, um allen Kleber zu lösen. Das saure Wasser enthält ausser dem Kleber Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure (kleine Mengen von Bernsteinsäure), Ammoniaksalze, etwas Schwefelwasserstoff und die mineralischen Bestandtheile des Weizens, namentlich phosphorsaure Erden. Nachdem die Masse durch Gährung den erforderlichen Grad der Reife erlangt hat, schreitet man zum Auswaschen oder Austreten derselben. Zu diesem Behufe bringt man die gut umgerührte Masse in hanfene Säcke (Tretsäcke) und tritt sie in dem Tretfasse mit den Füssen aus. Die so gewonnene milchige Flüssigkeit wird in die Absüsswannen gebracht. Der Inhalt in den Säcken wird ein zweites und dann ein drittes Mal mit Wasser ausgetreten; der auf diese Weise von dem Stärkemehl befreite Rückstand ist ein Gemenge von Hüllen und Kleber und dient als Mastfutter. Die ausgetretene milchige Flüssigkeit enthält Stärkemehl, kleine Mengen fein zertheilten Klebers und etwas Hüllensubstanz, und zwar suspendirt in einer sauren Lösung von Kleber und anderen Eiweisssubstanzen und mineralischen Salzen; man lässt sie durch ein feines Haarsieb gehen und schreitet dann zum Absüssen und Abschlämmen der Stärke. Das Austreten der gegohrenen Masse ist in den grösseren Stärkefabriken gegenwärtig durch ein anderes Verfahren ersetzt, nach welchem die Masse in eine siebähnlich durchlöcherte Trommel, welche sich um ihre Axe dreht, kommt und darin unter Zufluss von Wasser ausgewaschen wird. Die nach der einen oder der andern Methode erhaltene milchige Flüssigkeit wird in den Sammelbottichen sich selbst überlassen; hier setzen sich nun die suspendirten Stoffe und zwar nach ihrem specifischen Gewichte ab, am Boden bildet sich eine feste Schicht von ziemlich reiner Stärke, dann kommt ein Gemenge von Stärke mit Hüllen und Kleber und obenauf als oberste Schicht ein Schlamm, fast nur aus Kleber und Hüllen und nur kleinen Mengen von Stärkemehl bestehend. Die über dem Absatz stehende Flüssigkeit ist das Sauerwasser, welchem zum Theil frisches Gemenge von Weizenschrot und Wasser zur Beschleunigung der Gährung zugesetzt wird, der übrige Theil wird mit den ausgetretenen Rückständen als Viehfutter verwendet. Die in den Sammelbottichen zurückbleibende Stärke wird mit Wasser angerührt und abermals absetzen gelassen; die durch Abzapfen von dem darüber stehenden Wasser befreite Stärkeschicht wird durch Abschaben von der oberen kleber- und hüllenhaltigen Schicht befreit und dann nochmals mit Wasser angerührt u. s. w., bis das darüber stehende keine saure Reaction mehr besitzt. Um die Stärke aus den Absatzbottichen herausnehmen zu können, wird ihr ein Theil des Wassers durch aufgelegte Tücher entzogen; darauf entfernt man die Stärke aus den Kufen mit Hülfe eines spatenähnlichen Instruments und trocknet sie auf die bereits angegebene Art. Wenn es sich um die Herstellung von Waschstärke handelt, so setzt man der Stärke während des Reinigungsprocesses eine kleine Menge von Ultramarin zu, die sich in dem Stärkemehl vertheilt und mit demselben absetzt.

Die Gewinnung der Weizenstärke ohne Gährung ist ein von E. Martin eingeführtes Verfahren, welches die ältere Methode schon mehrfach verdrängt hat. Zu diesem Zwecke knetet Rehwald das Weizenmehl mit Wasser zu einem steifen Teig und theilt denselben in etwa 1 Kilogrm. schwere Stücke, um diese auszuwaschen. Zu diesem Zwecke steht auf einer flachen kreisrunden Blechscheibe von 1 Meter Durchmesser in Form der Mantelfläche eines Cylinders ein sehr engmaschiges aus dünnem Messingdraht angefertigtes Netz; in diesem Cylinder ist eine Rührvorrichtung angebracht und steht die ganze Vorrichtung in einem Holzbottich, welcher 28 Centim. über dem Boden eine Abflussöffnung hat; über der ganzen Vorrichtung ist ein Rohr angebracht, aus welchem beständig ein Wasserstrahl in das innere Gefäss fliesst. Dieser Holzbottich und mit ihm das aus Drahtnetz gefertigte Gefäss wird etwa 25 Centim. hoch mit Wasser gefüllt, das Rührwerk langsam in Bewegung gesetzt und Stücke von Weizenmehlteig eingeworfen. Durch die Bewegung des Rührwerkes werden die Teigstücke in dem Wasser herumgewälzt und gleichzeitig Stärkemehl ausgeschlämmt. Das Wasser färbt sich sehr bald milchig und in Folge des beständigen Zuflusses von Wasser fliesst endlich die Flüssigkeit durch die an der Seite des Holzbottiches angebrachte Oeffnung aus. Man trägt allmählich so lange Teigstücke ein, als dies noch angeht, ohne dass durch die immer zäher werdende Masse der Gang des Rührwerkes über die Maassen erschwert wird und setzt nach dem Eintragen des letzten Postens des Teiges das Rühren bei beständigem Wasserzuflusse so lange fort, bis die Flüssigkeit anfängt ihre weisse Farbe zu verlieren und bläulich wird. Letzteres ist ein Beweis dafür, dass fast alles Stärkemehl aus dem Teige fortgewaschen ist und wird nunmehr der Wasserzufluss abgesperrt und das Rührwerk abgestellt. — Die aus dem Holzzottiche ablaufende milchartige Flüssigkeit lässt man zuerst durch ein feines Haarsieb fliessen, welches die Klebertheile zurück hält und leitet sie dann durch Rinnen, in denen sich der grösste Theil der Rohstärke ablagert. Da auch aus langen Rinnen noch immer eine

durch Stärkemehl getrübte Flüssigkeit abläuft, so sammelt er dieselbe in einer Cysterne, in welcher sie sich durch Abscheidung des Stärkemehles klärt und schliesslich von diesem abgezogen wird. Das gesammte aus dem Mehlteig gewonnene Stärkemehl wird durch neuerliches Schlämmen gereinigt. Um der Weizenstärke die im Handel beliebte Form von Stängelchen oder Schäfchen zu geben, wickelt man die feuchten Stärkekuchen in Papier und schnürt das Packet mit Schnüren fest zu, ehe man es trocknet; während des Trocknens zieht sich die Masse zusammen und zertheilt sich in ziemlich gleichartige Stängelchen. Die Bildung derselben ist eine Folge der linsenförmigen Form der Weizenstärke, weshalb die Körnchen leicht aneinander haften und die so entstandenen Massen beim Trocknen daher nur in gewissen Richtungen sich spalten. Nach diesem Verfahren erhält man aus 100 Th. Weizenmehl ungefähr 25 Proc. Kleber *(Gluten, gluten granulé)* mit 38 Proc. Wasser. Man verwendete ihn zuerst zur Fabrikation der Maccaroni, der Nudeln u. s. w., indem man denselben mit gewöhnlichem Mehl und Wasser zu einem Teig knetete. Später schlug man vor, ihn statt des Albumins und Caseïns beim Zeugdruck oder im gefaulten Zustande als vegetabilischen Leim in Anwendung zu bringen (J. 1884. 739).

In Deutschland sind etwa 700 Stärkefabriken im Betriebe.

Zusammensetzung der käuflichen Stärke und Anwendung derselben. Die Zusammensetzung der käuflichen Stärke ist nach J. Wolff folgende:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Wasser . .	17,83	15,38	14,52	17,44	14,20	17,49
Kleber . .	—	—	0,10	Spur	1,84	4,96
Faser . .	0,48	0,50	1,44	1,20	3,77	2,47
Asche . .	0,21	0,53	0,03	0,40	0,55	1,29
Stärkemehl .	81,48	83,59	83,91	81,32	79,63	73,79
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Feinste weisse Patentstärke in Stengeln, hatte ein sehr weisses, glänzendes, dem Krystallinischen fast ähnliches Aussehen und erwies sich als reine Kartoffelstärke; 2. Feinste blaue Patentstärke; mit Ultramarin gemischte Kartoffelstärke; 3. Reiner Weizenpuder; 4. Feine Weizenstärke in Brocken; 5. Mittelfeine Weizenstärke in gelblich weissen Brocken; 6. Ordinäre Weizenstärke in graulichgelben groben Brocken, die sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge von Kartoffel- und Weizenstärke erwiesen. Der Wassergehalt der Stärke lässt sich mit Leichtigkeit durch die Dichtigkeitsveränderung bestimmen, welche Alkohol erleidet, wenn er mit einer gewissen Menge wasserhaltiger Stärke digerirt wird (vgl. J. 1884. 740).

Die Stärke wird in Substanz angewendet zum Steifen der Wäsche, zum Leimen des Papieres, in der Leinen- und Baumwollenindustrie zur Bereitung der Schlichte und zur Appretur, zur Darstellung des Stärkegummis, des Stärkesyrups und Stärkezuckers, zur Fabrikation von Nudeln, künstlichem Sago u. s. w. Ausserdem ist sie das gebräuchlichste Nahrungsmittel, das wir in Gestalt von Brot und den sogenannten Mehlspeisen geniessen. Sie bildet ferner denjenigen Körper, aus welchem sich durch die Einwirkung gewisser Stoffe Zucker (Dextrose und Maltose) und daraus Alkohol erzeugt, sie ist mithin das Rohmaterial zur Erzeugung von Branntwein, Bier u. s. w. Für die Haushaltungszwecke findet, wenn es sich um die Stärke als Nahrungsmittel handelt, nur die Kartoffelstärke (als Kartoffelmehl oder Kraftmehl) Anwendung; zum Steifen der Wäsche und zur Bereitung von Buchbinderkleister gibt man dagegen der Weizenstärke mit Recht den Vorzug; in dem Kleister sind die Stärkekörner in Form gallertartiger Klümpchen enthalten, die in der Kartoffelstärke weit grösser sind als in der Weizenstärke; daraus ergibt sich der Uebelstand, dass beim Bügeln der mit Kartoffelstärke gesteiften Gewebe durch das Bügeleisen, die Klümpchen zuweilen sich zusammenballen und fortschieben, was bei der Weizenstärke nie vorkommt. Der Kleister der Weizenstärke bleibt, der Luft ausgesetzt, längere Zeit unverändert, während der Kartoffelkleister nach einigen Tagen schon eine gallertartige Masse ausscheidet, über welcher eine wässerige und saure Flüssigkeit schwimmt; die durch Umrühren hergestellte Mischung der Masse mit der Flüssigkeit besitzt aber bei weitem nicht mehr das Klebevermögen des frischen Kleisters. Die Weizenstärke ist daher der Kartoffelstärke vorzuziehen und würde letztere längst schon aus dem Handel verdrängt haben, wenn sie ihr hinsichtlich der Weisse und Reinheit und des billigen Preises gleich käme.

Reisstärke, Kastanienstärke, Cassavastärke, Arrow-root. Seit einigen Jahren werden in Deutschland, ferner in England, Frankreich und Belgien grosse Mengen von Reisstärke fabricirt. Der Reis enthält 70 bis 74,88 Proc. Stärkemehl im lufttrocknen Zustande. Zur Abscheidung des Klebers (3 bis 4 Proc. vom Gewicht des Reis ausmachend) wendet man schwache Natronlauge an (im Hektoliter 287 Grm. Aetznatron enthaltend). Der ungeschälte Reis (man verwendet meist Abfallreis oder Bruchreis) wird damit 24 Stunden macerirt, darauf gewaschen, zwischen Walzen zerquetscht oder zwischen Mühlsteinen gemahlen und dann durch Siebe mit Hülfe von Bürsten getrieben, auf welchen die Kleie zurückbleibt. Die aus dem Waschwasser erhaltene

Reisstärke wird nochmals gesiebt, gewaschen, getrocknet und in die vom Handel gewünschte Form gebracht. Aus der Lauge, die zum Maceriren des Reis gedient hat, schlägt man den Kleber durch Neutralisation mit Schwefelsäure nieder, welcher nach dem Waschen, Trocknen und Mahlen als Viehfutter verwendet wird. Neuerdings stellt man auch Maisstärke dar, indem man die Maiskörner bis zum Erweichen quellt, dann zerquetscht und aus dem Brei das Stärkemehl in Siebapparaten auswäscht. Die reine Maisstärke kommt unter dem Namen Maizena im Handel vor. — Die Fabrikation von Stärkemehl aus Rosskastanien hat in Frankreich eine gewisse Ausdehnung gewonnen. Die Fabrikationskosten sind nicht nur niedriger, sondern der Ertrag ist reichlicher als aus Kartoffeln; die Kastanienstärke ist ferner ebenso schön als die aus Getreide bereitete. 100 Th. frische Kastanien geben 19 bis 20 Proc. trockne Stärke, die sich jedoch durch bitteren Geschmack auszeichnet. — Das Arrow-root oder Pfeilwurzelmehl ist das Stärkemehl von Maranta arundinacea und M. indica, zweier in Westindien wachsenden Cannaceen, aus deren Wurzelsprossen auf dieselbe Weise, wie aus den Kartoffeln, 7 bis 20 Proc. Stärkemehl abgeschieden werden; es kommt in Fässern, Büchsen oder Kasten von verzinntem Eisenblech in den Handel; die Gefässe sind mit dem Namen der Insel bezeichnet, auf der das Arrow-root bereitet wurde. — Die Cassavastärke stammt aus den Wurzelknollen von Jatropha Manihot oder Manihot utilissima und M. Aipin, zweier Pflanzen aus der Familie der Ricineen, welche in Westindien und Südamerika, namentlich in Brasilien cultivirt werden. Die rohen Knollen enthalten Blausäure. Der Teig daraus wird aber für Menschen und Thiere geniessbar, wenn man ihn kocht oder röstet und ist in diesem Zustande eines der wichtigsten Nahrungsmittel in den Tropenländern. Die kleine Menge Stärke, welche sich aus dem Safte absetzt, wird gewöhnlich in Form von Körnern (Cassava-Sago oder Mandioka) gebracht, indem man die feuchte Masse auf Platten erhitzt, wahrscheinlich um die Blausäure zu verflüchtigen. Das nach Europa eingeführte Luxusnahrungsmittel Tapioka ist nichts weiter als Cassava-Sago.

Sago. Auf den Molukken und Philippinen bereitet man aus dem Marke der Sagopalme *(Sagus Rumphii)* den Sago. Der Sago von Guadeloupe rührt (nach J. Wiesner) von *Raphia farinifera*, gewisse ostindische Sorten angeblich von *Caryota urens* her. Behufs der Sagobereitung werden die Stämme gespalten, wird das darin befindliche Mark herausgenommen, mit Wasser durchknetet und die Stärke dann auf Sieben von Cocospalmenfasern ausgewaschen. Nachdem die Palmenstärke aus dem Wasser sich abgesetzt hat, wird sie ausgewaschen, auf Tücher zum Abtropfen gebracht und im noch feuchten Zustande durch Reiben durch Metallsiebe gekörnt. Die Körner lässt man auf eine heisse Kupferplatte fallen, wodurch die Stärke grösstentheils in Kleister verwandelt wird und nach dem Trocknen die bekannten regelmässigen und harten Körner bildet, welche beim Kochen in Wasser gallertartig werden, aber zum Theil ihre Form beibehalten. Ein grosser Theil des gegenwärtig im Handel vorkommenden Sago ist aus Kartoffelstärke dargestellt und mit Eisenoxyd oder gebranntem Zucker gefärbt.

Dextrinfabrikation.

Dextrin. Das Dextrin[1]), Gommeline, Dampfgummi, Stärkegummi, Gomme d'Alsace oder Leiokom ist eine dem arabischen Gummi sowohl seiner Zusammensetzung (beide sind nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt), als auch seinen übrigen Eigenschaften nach, nahestehende Substanz, welche sich durch kurze Zeit fortgesetzte Einwirkung verdünnter Säuren, oder eines Malzaufgusses (Diastase) auf Stärkemehl und auch durch Rösten des letzteren bildet. Es ist im reinen Zustande vollkommen farblos und dem arabischen Gummi ähnlich, gewöhnlich indessen gelblich gefärbt, leicht und vollkommen in Wasser zu einer klaren, dickflüssigen, klebenden Lösung löslich, unlöslich in absolutem Alkohol, etwas löslich in schwachem Weingeist. Seinen Namen erhielt es 1833 von Biot und Persoz in Folge seiner Eigenschaft, die Polarisationsebene der Lichtstrahlen kräftiger als irgend eine bekannte organische Substanz nach Rechts *(dexter)* abzulenken: $(\alpha) = + 138{,}5^0$. Durch Jod wird es nicht blau wie die Stärke, sondern schwach amaranthroth gefärbt. Durch verdünnte Säuren geht das Dextrin in Dextrose, durch Malzauszug in Maltose über. Neutrales Kupferacetat wird durch reines (d. h. zuckerfreies) Dextrin bei gewöhnlicher Temperatur nicht reducirt. Eine mit Bierhefe versetzte Dextrinlösung geht nicht in Gährung über; bei einem

1) J. 1878. 959; 1880. 537; 1881. 582; 1883. 672.

Zusatz von Zucker zu dieser Mischung zersetzt sich aber ein grosser Theil des Dextrins ganz wie Zucker in Alkohol und Kohlensäure. Dieses eigenthümliche Verhalten des Dextrins hat seinen Grund darin, dass wie bei ungekochter Branntweinmaische, die Diastase während der Gährung fortwirkt oder dass auch sprossende Hefe diastasisch wirken und so einen Theil des Dextrins in Zucker (Maltose) und dann Alkohol umwandeln könne. Delbrück zeigte dass wenn auch eine Einwirkung der Diastase auf das Dextrin existirt, das Dextrin in der Zeit, welche in der Praxis für die Gährung eingehalten wird, als direkt unvergährbar zu betrachten ist.

Da das Dextrin in vielen Fällen ein wohlfeiler und brauchbarer Ersatz des arabischen Gummi, besonders als Verdickungsmittel in der Zeugdruckerei, abgibt, so ist seine Fabrikation zu einem nicht unbedeutenden Industriezweig geworden. Die Zusammensetzung des käuflichen Dextrins ist eine höchst wechselnde, wie aus folgenden Analysen R. Forster's (1868) zu entnehmen ist:

	1. Dextrin, prima von Langensalza	2. Dunkel gebrannte Stärke	3. Dextrin, braunes	4. Gommeline	5. Dextrin, älteres	6. Hell gebrannte Stärke
Dextrin . . .	72,45	70,43	63,60	59,71	49,78	5,34
Zucker . . .	8,77	1,92	7,67	5,76	1,42	0,24
Unlösliches . .	13,14	19,97	14,51	20,64	30,80	86,47
Wasser . . .	5,64	7,68	14,23	13,89	18,00	7,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Als Material der Dextrinbereitung wendet man fast überall Stärkemehl aus Kartoffeln, seltener aus Weizen an, da die erstere bei billigerem Preise weit reiner ist als die letztere.

Die Bereitung von Dextrin durch gelindes Rösten (Röstgummi) ist eine sehr einfache Operation; es wird nämlich das Stärkemehl auf geeignete Weise so weit erhitzt, dass es eine gelbbraune Farbe annimmt. Benutzt man Getreidestärkemehl, so nimmt man das Rösten in grossen Cylindern aus Kupfer- oder Eisenblech vor, durch welche, ähnlich wie bei einer Kaffeetrommel, eine eiserne, mit Kurbel versehene Axe geht, deren Lager sich in dem vierseitigen Mauerwerk des Ofens befinden. In diesen in steter Bewegung erhaltenen Trommeln wird das Stärkemehl erhitzt, bis es sich aufbläht und einem scharf gebackenen Brot ähnlich riechenden Dampf entwickelt. Kartoffelstärkemehl lässt sich nicht auf diese Weise behandeln, da dasselbe die nachtheilige Eigenschaft besitzt, in der Hitze zu Pulver zu zerfallen, das sich an die Wände der Trommel ansetzen und zum Theil verkohlen würde. Um diesem Uebelstande zu begegnen, ersetzte man die Cylinder durch Kessel mit flachem Boden, in denen ein mit Bürsten versehener Rührapparat sich befand. Es ergab sich indessen, dass die Bürsten auch verkohlten. Man construirte dann grosse Oefen, ähnlich den Backöfen, in welchen das Stärkemehl unter ununterbrochenem Umrühren geröstet wurde. Häufig befanden sich mehrere Metallplatten übereinander, auf denen das Stärkemehl in dünner Lage liegt. Da sowohl in den Trommeln, als auch in den Oefen sehr leicht ein Ueberhitzen der Stärke stattfinden kann, so empfiehlt sich ein Oelbad zum Erhitzen der Stärke. Ein flacher Kessel ist mit einem doppelten Boden versehen, in dessen Zwischenraum sich Oel befindet, dessen Temperatur durch ein eingesetztes Thermometer genau ermittelt werden kann. Durch vorsichtiges Erhitzen kann man die Temperatur völlig constant erhalten. Ein ununterbrochen thätiger Rührapparat bringt nach und nach alle Stärke mit der Kesselfläche in Berührung und somit auf die zur Dextrinbildung erforderliche Temperatur. Die geeignetste Temperatur ist 225 bis 260°. Die gelbe oder bräunliche Farbe des durch Rösten erhaltenen Dextrins schliesst das Röstgummi von gewissen Anwendungen, wie z. B. in dem Zeugdruck bei hellen Farben, aus. — Nach Heuzé verdünnt man 2 Kilogrm. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht mit 300 Liter Wasser und rührt in diese verdünnte Säure 1000 Kilogrm. Stärke, worauf die Masse in Kuchen geformt an freier Luft getrocknet wird. Nach dem Trocknen erhitzt man sie in dem angegebenen Trockenapparat bei langsam steigender Temperatur, bis bei etwa 80° alle Säure entwichen ist. Hierauf wird die Masse fein gemahlen, gesiebt und wieder in den Trockenapparat zurückgebracht, in welchem die Temperatur nun bis auf 100 bis 110° gesteigert wird. In höchstens $1^1/_2$ Stunde ist alle Stärke in Dextrin übergeführt. Das auf diese Weise mit Hülfe von verdünnter Salpetersäure dargestellte Dextrin lässt sich äusserlich von dem Stärkemehl nicht unterscheiden, es ist vollkommen weiss und in Wasser löslich. — Auch vermittels verdünnter Schwefelsäure stellte man früher Dextrin dar. Auch mit Salzsäure kann man Stärkemehl in Dextrin überführen, ebenso mit Oxalsäure und Kieselfluorwasserstoff-

säure. Nach Bachet und Savalle kann auch Kohlensäure unter Druck Stärke in Dextrin (und Zucker) überführen. — Da das Dextrin bei seiner Anwendung immer in Wasser gelöst sein muss, so zieht man es bisweilen vor, das Dextrin sogleich als Lösung (Dextrinsyrup, Gummisyrup), und zwar aus Stärkemehl und Malzauszug (Diastase) zu bereiten. Obgleich diese Methode bei weitem einfacher ist, als die im Vorstehenden beschriebene, so stehen doch ihrer allgemeinen Einführung einige Schwierigkeiten im Wege. Der grosse Wassergehalt der Lösung erschwert aber ihren Transport und es ist bei der Anwendung des Malzes unvermeidlich, dass nicht auch ein Theil Stärkemehl in Zucker (Maltose und Dextrose) übergeführt werde, durch diese Beimengung verliert der Dextrinsyrup einen grossen Theil seiner Haltbarkeit und geht, unterstützt durch die nicht abscheidbaren Klebertheilchen des Malzes sehr bald in Gährung über.

Die Anwendung des Dextrins ist eine mannichfaltige, an der Stelle des Senegallgummi und arabischen Gummi dient es in dem Zeugdruck, zum Drucken von Tapeten, zum Appretiren und Steifen von Zeugen, als Kettenschlichte, zum Glasiren von Karten und Papier, als Mundleim, in der Chirurgie, um feste Bandagen bei Knochenbrüchen zu erhalten, zu feinerem Backwerk, bei der Bier- und Obstweinfabrikation, bei der Darstellung von einer Art englischem Pflaster u. s. w. Das Dextrin macht ferner einen Bestandtheil des Bieres aus und entsteht beim Backen des Brotes auf dessen Oberfläche; es bildet zum Theil die Kruste des Gebäckes. Bei seiner Anwendung in der Zeugdruckerei als Verdickungsmittel ist nicht zu übersehen, dass es durch Säuren sich verflüssigt und in Zucker (Dextrose) übergeht.

Zuckerfabrikation.

Geschichtliches und Allgemeines.

Der Zucker (die Saccharose) ist in Ostindien und China schon seit den ältesten Zeiten bekannt. In Europa benutzte man in früheren Zeiten statt seiner den Honig, und obschon Rom und Griechenland Kunde vom Zucker hatten, kam er doch bei dem geringen Verkehr mit Indien nicht oder nur als Seltenheit zu ihnen, zuerst, wie es den Anschein hat, zur Zeit Alexanders des Grossen. Mit den Eroberungen der Araber verbreitete sich der Zucker im westlichen Asien, in Afrika und Südeuropa, zur Zeit der Kreuzzüge lernten ihn die Kreuzfahrer kennen und die Venetianer brachten ihn bald nach Europa und Nordafrika. Man baute auf Malta, Cypern, Candia und Aegypten Zuckerrohr und von da kam es nach Sicilien. Von Sicilien brachten die Spanier und Portugiesen das Zuckerrohr nach den Azoren, den canarischen und den Inseln des grünen Vorgebirges (1420). Einer sehr verbreiteten, doch auch widersprochenen Ansicht zu Folge, soll das Zuckerrohr von den canarischen Inseln aus nach Westindien und Brasilien verpflanzt worden sein, nach Haïti (Hispaniola) sei es im Jahre 1506 gekommen. In den späteren Jahrhunderten ist das Zuckerrohr auf vielen Inseln des stillen Oceans von Reisenden aufgefunden worden.

War auch vielleicht das Zuckerrohr in Südamerika und auf den Antillen ursprünglich zu Hause, so ist es doch als ausgemacht zu betrachten, dass die ersten Entdecker von seinem Vorhandensein nichts wussten und es als eine eingeführte Culturpflanze im Grossen bauten. Ritter wies in seiner Schrift über die geographische Verbreitung des Zuckerrohrs nach, dass sich letzteres von seiner eigentlichen Heimath Ost- und Mittelasien in drei Richtungen über die Erde verbreitet habe; ostwärts von Bengalen in einem Arme nach Cochinchina und China, in einem zweiten Arme über die Inseln der Südsee innerhalb der Tropen bis zu den Osterinseln; westwärts längs des Indus nach Vorderasien, Nordafrika, Südeuropa bis nach Amerika. Nach Einführung des Sklavenhandels nahm der Zuckerrohrbau auf den Antillen so zu, dass der europäische und ostindische Zuckerbau verdrängt wurde. Nordamerika nahm erst im 18. Jahrhundert den Zuckerrohrbau auf. Die Cultur des Zuckerrohrs nahm immer mehr überhand und der Zucker, anfänglich nur in den Apotheken als Curiosität und als Medicament aufbewahrt, nahm seine Stelle unter den nothwendigen Lebensbedürfnissen ein, als man im 15. Jahrhundert den Saft auf rationelle Weise aus dem Rohre zu gewinnen und daraus festen Zucker darzustellen lernte, als es ein Jahrhundert später gelang, das rohe Produkt durch Raffination zu verfeinern.

Vorkommen und Eigenschaften des Zuckers.

Der Zucker kommt vor als sogenannter Rohrzucker, ferner als Traubenzucker (Dextrose, Glycose, Krümelzucker, Stärkezucker, Kartoffelzucker), als Schleimzucker (Levulose, Chylariose, Fruchtzucker) und als

Maltose (Malzzucker). In grösserer und in solcher Menge, dass die Darstellung des Zuckers im Grossen vortheilhaft ist, kommt der Rohrzucker vor in dem Zuckerrohr, dem Mais, der Zuckerhirse *(Andropogon glycichylum)*, in dem Safte mehrerer Ahornarten, namentlich des Zuckerahorns, der Birke, in der Zuckerrübe, der Mohrrübe, in der Krappwurzel, in den Kürbissen, Melonen, Bananen, in der Ananas und vielen Palmenarten u. s. w. Der krystallisirte Rohrzucker hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Zuckerkrystalle (Kandiszucker) gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an, sind hart und haben ein specifisches Gewicht von 1,6. An trockener Luft bleiben sie unverändert. Beim Erhitzen bis auf 180° schmelzen sie zu einer klebrigen farblosen Flüssigkeit, welche nach raschem Erkalten zu einer durchsichtigen, amorphen Masse (Gerstenzucker) erstarrt, die nach längerem Aufbewahren undurchsichtig wird (abstirbt) und ein krystallinisches Gefüge zeigt. Bei 210 bis 220° verwandelt sich der Zucker in gebrannten Zucker oder Caramel (zur Herstellung der Zuckercouleur verwendet). Der Zucker löst sich in dem dritten Theile seines Gewichtes in kaltem Wasser, in allen Verhältnissen in siedendem Wasser. Wenn man die Zuckerlösung auf einer Temperatur erhält, die ihrem Siedepunkte nahe liegt, so verliert sie nach und nach die Eigenschaft zu krystallisiren und zwar um so leichter, je concentrirter die Lösung ist. Er ist unlöslich in absolutem Alkohol und Aether; löslich aber in wässerigem Alkohol, besonders in der Wärme. Die wässerige Lösung ist von rein süssem Geschmack. In concentrirtem Zustande lässt sie sich in verschlossenen Gefässen unverändert aufbewahren und conservirt selbst andere Gegenstände, wie z. B. Früchte, worauf sich das Einmachen derselben gründet.

Die wässerige Rohrzuckerlösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab (S. 552). Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und die meisten anderen organischen und Mineralsäuren verwandeln den Rohrzucker in Invertzucker (invertirter Zucker). Eine Folge der Inversion ist, dass der Rohrzucker im Pflanzenreiche nur in neutralen Pflanzensäften sich vorfindet, während in Säften, die wie z. B. der Traubensaft, freie Säuren (Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure) enthalten, niemals Rohrzucker, sondern Dextrose und Levulose sich findet. Unter der Mitwirkung von Hefe spaltet sich der Zucker und gibt die gewöhnlichen Produkte der geistigen Gährung: Alkohol, Kohlensäure, Glycerin und Bernsteinsäure; bevor er sich spaltet, verwandelt er sich aber in Invertzucker. Der Rohrzucker verbindet sich mit den Hydraten des Calciums, Strontiums und Baryums, ohne sich zu zersetzen, und bildet mit demselben die Saccharate, die für die Darstellung des Zuckers im Grossen werthvoll sind (S. 576).

A. Rohrzucker aus dem Zuckerrohre[1]).

Aus dem Zuckerrohr. Das Zuckerrohr *(Saccharum officinarum)* ist eine perennirende Pflanze aus der Familie der Gräser. Aus der faserigen, stellenweise filzartigen Wurzel steigen mehrere walzenrunde, mit Knoten versehene Halme empor, welche je nach der Bodenbeschaffenheit eine Höhe von 2,6 bis 6,6 Meter und eine Dicke von 4 bis 6 Centimeter erreichen. Das Aeussere der Halme ist gelblichgrün oder blau, oder auch gelb und violett gestreift. Das Innere bildet ein safterfülltes, weissliches Zellenmark. Die schilfähnlichen Blätter erreichen eine Länge von 1,6 bis 2 Meter und gehen in zwei Reihen von den Knoten aus. Die Blüte erscheint an der Spitze des Rohres in einer konisch ausgebreiteten Rispe, ähnlich dem Blütenstande unseres gewöhnlichen Schilfes. Man pflanzt das Zuckerrohr sowohl durch Samen, wie auch durch Stecklinge fort. Das letztere ist das gewöhnlichere.

1) J. 1879. 763; 1880. 606; 1881. 706; 1882. 792; 1883. 827; 1884. 884.

Eine Hektare Land gibt an Zucker (Rohrzucker):

	Bei 15 Mon. Vegetationszeit	In 1 Jahre
Auf Martinique	2500 Kilogrm.	2000 Kilogrm.
„ Guadeloupe	3000 „	2400 „
„ Réunion und Mauritius .	5000 „	4000 „
in Brasilien	7500 „	6000 „

Zusammensetzung des Zuckerrohrs.

Keine Pflanze enthält eine so grosse Menge Zucker wie das Zuckerrohr, und keine liefert ihn auch so rein. Unter den gewöhnlichen Bedingungen cultivirt, enthält das Zuckerrohr 90 Proc. Saft, welche nach der Untersuchung von Péligot 18 bis 20 Th. krystallisirbaren Zucker enthalten. Zuckerrohrsaft enthält ausser Oxalsäure kleine Mengen von Aconitsäure, die auch im Rohzucker nachzuweisen ist.

Tahitisches Zuckerrohr von Martinique (I), von Guadeloupe (II) und von Mauritius (III) (vgl. J. 1866. 396) zeigte sich folgendermaassen zusammengesetzt:

	(I)	(II)	(III)
Zucker	18,0	17,8	20,0
Wasser	72,1	72,0	69,0
Cellulose	9,9	9,8	10,0
Salze	—	0,4	0,7 bis 1,2

Nach neueren Analysen von Popp (J. 1870. 398) zeigten amerikanisches und afrikanisches Zuckerrohr nachstehende Zusammensetzung:

	Zuckerrohr von Amerika	Zuckerrohr von Afrika	
	Martinique und Guadeloupe	Mittel-Egypten (Kairo)	Ober-Egypten
Wasser . .	72,22	72,15	72,13
Rohrzucker .	17,80	16	18,1
Schleimzucker	0,28	2,3	0,25
Cellulose . .	9,30	9,2	9,1
Salze . . .	0,40	0,35	0,42
	100,0	100,0	100,0

Diese Zusammensetzung des frischen Zuckerrohrs lässt sich als Mittel mehrerer verschiedener Stämme betrachten; der Zuckergehalt kann jedoch bei verschiedenen Stämmen einer und derselben Plantage etwas schwanken, so bei nicht normal entwickelten Stämmen unter den angegebenen Gehalt sinken, bei anderen unter besonders günstigen Verhältnissen gewachsenen Stämmen auf 19 bis 20 Proc. steigen. Von den 17 bis 18 Proc. Zucker, welche im Zuckerrohre sich finden, kommen beim alten Pressverfahren nicht viel mehr als 8 Proc. als krystallinischer Zucker in den Handel. Dieser grosse Verlust wird durch folgende Umstände veranlasst: 1) presst man von den 90 Proc. Saft, welche das Zuckerrohr enthält, gewöhnlich nur 50 bis 60 Proc. aus, es bleibt mithin ein Drittel des Zuckers in dem gepressten Stroh, in der Bagasse oder Megasse, zurück, welches als Brennmaterial zum Einkochen des Zuckersaftes dient; 2) geht wenigstens der fünfte Theil des in dem Safte enthaltenen Zuckers durch das unvollkommene Läuterungsverfahren und während des Einkochens in Gestalt von Schaum verloren; 3) krystallisirt nur die Hälfte bis höchstens zwei Dritttheile von dem Zucker, der in dem eingekochten Safte sich befindet, während der Rest in der Melasse zurückbleibt. Die 18 Proc. Zucker des Rohres zertheilen sich demnach auf folgende Art:

In der Bagasse (Megasse) bleiben etwa	6 Proc.
Durch die Läuterung und durch das Abschäumen gehen verloren	2,5 „
In der Melasse bleiben zurück	3 „
Als Rohrzucker werden gewonnen	6,5 „
	18 Proc.

Darstellung des Rohzuckers aus dem Zuckerrohre.

Das gesammelte Zuckerrohr muss so schnell als möglich nach der Zuckermühle gebracht werden; die kleinste Vernachlässigung in dieser Beziehung würde sich bei der hohen Temperatur durch Abnahme des Zuckers in dem Rohre rächen. Die zum Auspressen des Rohres dienenden eisernen Walzenpressen bestehen aus drei hohlen gusseisernen Walzen, welche horizontal in einem gusseisernen Gestelle liegen. Neuerdings geht man auch in der Rohrzuckerfabrikation zur Diffussion über (S. 558) und erzielt in Folge weit bessere Ausbeuten.

Der Saft gelangt in die Siederei, in welcher er in einem Systeme von fünf eisernen und kupfernen Kesseln, die in einer Reihe eingemauert sind und eine gemeinschaftliche Feuerung besitzen, verarbeitet wird. In die erste Pfanne, die als Läuterungskessel dient, kommt der Saft sogleich von der Presse; sie ist am entferntesten vom Feuer. Das Läutern geschieht mit Kalkmilch; zu 15 000 Liter Saft setzt man 5 bis 9 Liter. Dass man genug Kalkmilch zugesetzt hat, erkennt man daran, dass ein dicker und fester Schaum sich bildet, in welchem durch das Kochen Sprünge und Risse entstehen, durch welche eine farblose Flüssigkeit dringt. Der Kalk neutralisirt die Aepfel- und andere Pflanzensäuren und bildet mit dem Albumin und anderen Saftbestandtheilen eine dichte schmutzig grüne Schaumdecke. Sobald der Saft bis zum Siedepunkt erhitzt ist, entfernt man den Schaum mit Hülfe eines Schaumlöffels und bringt den geläuterten Saft in die zweite Pfanne zum Abdampfen. Hier bildet sich unablässig neuer Schaum, der in die erste Pfanne zurückgebracht wird. In der dritten und vierten Pfanne, welche immer kleiner und kleiner sind, wird der Saft durch Abdampfen bis auf 30° B. gebracht, in der fünften und letzten Pfanne endlich bis zum Krystallisationspunkte eingekocht. In dem Boden der Krystallisirgefässe befinden sich Löcher, die mit Zuckerrohrstückchen verstopft sind. Wenn nach Verlauf von 24 Stunden die Masse körnig geworden ist, rührt man sie um und lässt durch die Löcher den nicht krystallisirten Theil, den Syrup oder die Melasse, abfliessen. Nach 4 bis 6 Wochen ist die Melasse abgetropft und die in den Gefässen zurückbleibende Masse führt den Namen Rohzucker, Moscovade oder Puderzucker. In anderen Distrikten bringt man den in den Krystallisirgefässen abgeschiedenen Zucker in grosse Abtropffässer. Die Melasse tropft zwischen den Fugen der Dauben und des Bodens ab. Etwa 14 Tage nach dem Einfüllen ist der Zucker ziemlich gereinigt.

Sorten des Rohzuckers. Im europäischen Handel finden sich als die hauptsächlichsten folgende Rohzuckersorten:

1) westindische: Cuba, San Domingo oder Haïti, Jamaica, Portorico, Martinique, Guadeloupe, Sainte Croix, St. Thomas, Havanna;

2) amerikanische: Rio Janeiro, Bahia, Surinam, Pernambuco;

3) ost- und hinterindische: Java, Manilla, Bengal, Mauritius, Réunion oder Bourbon, Cochinchina, Siam, Canton.

Der Handelswerth des Rohzuckers richtet sich nach der Menge und der Natur der fremden Substanzen, welche den Zucker in dem Rohzucker stets begleiten. Diese Substanzen, schlechtweg Nichtzucker genannt, sind Wasser, Farbstoffe, eiweissartige und gummöse Stoffe, Sand und Erde, lösliche Mineralsalze, Essigsäure, Aconitsäure und andere Säuren, welche von einer theilweisen Gährung des Zuckers herrühren. Alle diese Substanzen müssen während des Raffinirens verschwinden. Einige derselben sind auf die Reinigung ohne nachtheiligen Einfluss; das Wasser, die organischen Ueberreste und der Sand vermindern nur durch ihre Gegenwart die Menge des vorhandenen Zuckers, während die fremden löslichen Substanzen, namentlich die Mineralsalze, die Ausbeute an raffinirtem Zucker verhindern, indem sie einen Theil des krystallisirbaren Zuckers in nicht krystallisirbaren überführen. J. Renner fand in 100 Theilen Rohzucker:

	Java.	Havanna.	Surinam.	In Kandis.	In Melis.
Rohrzucker	98,6 bis 83,1	97,0 bis 87,3	92,3 bis 85,4	99,6	99,7
Schleimzucker	5,5 „ 0,3	3,7 „ 0,9	4,4 „ 1,6	0,1	0,2
Wasser	6,1 „ 0,3	3,5 „ 0,9	6,3 „ 3,6	0,2	0,1
Asche	2,1 „ 0,2	1,4 „ 0,0	2,0 „ 1,2	1,1	—
Caramel, Gummi, Pflanzensäure u. dgl.	3,5 „ 0,5	4,5 „ 0,4	2,1 „ 1,1	—	—

Melasse. Die Melasse bildet sich als Nebenprodukt der Rohzuckerfabrikation in sehr verschiedener Menge je nach den klimatischen Verhältnissen, unter denen das Zuckerrohr gewachsen ist. In sehr warmen Gegenden, wo das Zuckerrohr zur vollkommenen Reife gelangen kann, entsteht weniger Melasse als in anderen, zur Cultur des Rohres weniger geeigneten Gegenden. Die Menge der Melasse schwankt ferner nach den Abarten des Zuckerrohres, nach der Jahreswitterung, nach der Bodenbeschaffenheit, nach der Art des angewendeten Düngers. In chemischer Beziehung ist die Melasse als eine concentrirte wässerige Lösung von krystallisirbarem Zucker, Schleimzucker, kleinen Mengen von Caramel und Mineralsalzen zu betrachten. Sie erscheint als eine dunkel rothbraune, zähe, fadenziehende Flüssigkeit von stark süssem Geschmack. Ein grosser Theil der Melasse wird in den Colonien zur Rumbereitung verwendet; der Rest dient als flüssiger Zucker zur Nahrung. Die Melasse geht sehr leicht in die geistige und dann in die Essigsäure-Gährung über. Der bei der Anfertigung von gedecktem Zucker erhaltene Syrup (gedeckter oder grüner Syrup) wird weiter auf Zucker verkocht. J. Renner fand in sehr consistenter Melasse:

	I	II
Rohrzucker	32,97	40,36
Schleimzucker . . .	4,30	7,38
Wasser	13,71	16,25
Asche	3,35	4,78
Caramel, Gummi . .	45,65	32,22

Die Raffination des Rohzuckers.

Die Raffination des Rohzuckers. Die Reinigung des Rohzuckers und dessen Umwandlung in raffinirten Zucker zerfällt in folgende Operationen:

Das Schmelzen und Klären. Das Entfernen des Rohzuckers aus den Kisten und Fässern ist nicht ganz leicht, da die Gefässe an ihren Wänden eine nicht unbedeutende Menge des feuchten, selbst schmierigen Zuckers zurückhalten, dessen Herausschaffen mit der Hand oder mit Werkzeugen kostspielig ist und nur ein unvollkommenes Resultat geben würde. Man bedient sich deshalb häufig eines einfachen und vortheilhaften Verfahrens, nach welchem man die Fässer über eine gewölbte und mit einer Rinne versehene Kupferplatte stürzt und aus einem Rohr Dampf in das Innere der Kiste oder des Fasses strömen lässt. Indem sich der Dampf verdichtet, sättigt er sich mit Zucker, fliesst in die Rinne und von da in einen Behälter. Die sich darin ansammelnde Flüssigkeit dient zur Auflösung des Rohzuckers. Der aufzulösende Rohzucker wird vorher durch ein Sieb gerieben, um alle Klumpen, die der Auflösung Schwierigkeiten bereiten würden, zu zertheilen. Das Auflösen selbst geschieht in den meisten Raffinerien in kupfernen mit Dampf geheizten Pfannen. Die zur Auflösung des Rohzuckers erforderliche Wassermenge beträgt gegen 30 Proc. vom Gewicht des Zuckers. Aus der Schmelzpfanne kommt die Rohzuckerlösung in eine zweite kupferne Pfanne mit doppeltem Boden, die Läuterpfanne. Als Klärmittel wendet man fein gepulverte Knochenkohle und eine in der Wärme coagulirbare Eiweisssubstanz wie Hühnereiweiss oder Blut an. Das Blut (Rinds- oder Hammelblut) wird, sowie es den Thierkörper verlassen hat, mit Ruthen geschlagen, um daraus das Fibrin zu entfernen, und in gut verschlossenen und geschwefelten Fässern, in die man eine kleine Menge wässeriger schwefliger Säure oder schwefligsauren Kalk gibt, aufbewahrt. Zu einer genügenden Klärung ist ein Zusatz von 3 bis 4 Proc. Knochenpulver und 0,5 bis 2 Proc. Blut genügend. Sobald man Kohle und Blut in die Läuterpfanne gebracht hat, wird mit einem Rührer stark von unten nach oben gerührt und die Flüssigkeit bis zum tüchtigen Aufwallen erhitzt. Das Bluteiweiss gerinnt, hüllt alle trübenden Theile ein und verhindert, dass sie später durch die Filter gehen. Die geronnene Masse scheidet sich nebst dem Kohlenpulver an der Oberfläche als dicker, zusammenhängender Schaum aus. — Das beim Filtriren der geklärten Zuckerlösung Durchgelaufene, Klärsel, wird in einem Klärselbehälter aufgefangen und auf Filter gebracht, in denen sich Knochenkohle befindet. Der filtrirte Saft kommt in die Kochpfanne. — Das Kochen des Klärsels geschah früher in Pfannen mit freier Feuerung, welche jetzt überall durch die Vacuumapparate ersetzt sind, bei denen der luftverdünnte Raum durch Luftpumpen und Einspritzungen mit kaltem Wasser hervorgebracht wird (S. 567). Die Arbeit des Einkochens ist der beim Rohzucker völlig gleich, nur ist der Grad des Verkochens verschieden; je weniger rein und je mehr verändert der Syrup ist, desto stärker wird er eingekocht, bis der Saft etwa 10 bis 12 Proc. Wasser enthält. — Das Krystallisiren und Kühlen. In der Regel beginnt der Zucker schon in der Vacuumpfanne zu krystallisiren; er kommt dann in die sogenannten Kühler, die indessen richtiger Wärmepfannen heissen, in welchen er bis 80° erwärmt wird. Sobald die Krystallbildung auf der Oberfläche und an den Wänden beginnt, rührt man mit grossen hölzernen Krücken (Stirrhölzern) langsam um, damit die entstandenen Krystalle in der Flüssigkeit sich zertheilen. Nach einiger Zeit, nachdem neue Krystalle sich gebildet haben, rührt man von Neuem um. Die Temperatur der Masse hat sich dabei bis auf 50° erniedrigt. Diese Zuckerausscheidung in Folge von Erkalten heisst die rasche Krystallisation; auf ihr beruht die allgemein übliche Darstellung des festen Zuckers. In früherer Zeit wendete man zu demselben Zwecke die langsame Krystallisation an, bei welcher das nicht bis zum Krystallisationspunkte eingekochte Klärsel einer langsamen Verdunstung in erwärmten Räumen unterworfen wurde, der Zucker sich demnach nicht in Folge von Erkalten, sondern von Wasserentziehung ausschied. — Das Füllen der krystallinischen Masse in Formen, in denen sich die Zuckerbrote bilden sollen. Das Verfahren beim Füllen ist verschieden, je nachdem man die ältere Kochweise über freiem Feuer oder die Vacuumpfanne anwendet. Nach der älteren Methode füllte man die Formen zuerst nur bis zu einem Dritttheil voll, nach einiger Zeit bis zu zwei Dritttheilen und zuletzt die Form voll bis 3 Centim. vom oberen Rande. Der Grund dieses ununterbrochenen Füllens war eine gleichmässige Mischung des Kornes. Zehn Minuten nach dem Füllen ist eine Krystallhaut auf der Oberfläche der Brote wahrzunehmen, worauf man zum ersten Rühren mit einem langen hölzernen Messer schreitet (das Holen, d. h. aus der Spitze

holen), um alle Krystalle in der Masse gut zu zertheilen. Nach etwa einer halben Stunde wird diese Operation wiederholt; man nennt sie jetzt das Stirren. Bei Anwendung von Vacuumpfannen ist das Füllen in drei Perioden, das Holen und Stirren nicht mehr nöthig. Der Raum, in welchem das Füllen geschieht, wird beständig auf einer Temperatur von 25 bis 30° erhalten. — Das Decken und Trocknen. Die gefüllten Formen kommen nach 8 bis 12 Stunden aus der Füllstube auf den Zuckerboden; hier werden die zugepfropften Spitzen der Formen mit Hülfe einer Ahle geöffnet, damit der zwischen den Zuckerkrystallen befindliche Syrup (grüner oder ungedeckter Syrup) ablaufe. Nachdem dies geschehen, schreitet man zum Decken, d. h. zum Auswaschen der Zuckerkrystalle durch langsame Filtration mit Hülfe von Wasser oder durch Verdünnung des zwischen den Zuckerkrystallen befindlichen Syrups mit reiner Zuckerlösung (feinem Klärsel oder Decksel). Da das Ablaufen des grünen Syrups viel Zeit erfordert, so benutzt man jetzt die Centrifugalkraft, um den flüssigen Antheil des Zuckers von dem festen zu trennen. Nach dem beendigten Decken dreht man die Formen auf ihre Basis um (das Löschen), damit der an der Spitze angesammelte Syrup sich in der ganzen Masse des Zuckerbrotes vertheilen könne. Das Trocknen geschieht zuerst an der Luft, dann in Trockenstuben, bei anfänglich 25°, bis zuletzt bei 50°.

B. Rübenzucker.

Allgemeines und Geschichtliches.

Marggraf in Berlin wiess 1747 in einer der Akademie der Wissenschaften vorgelegten Abhandlung das Vorhandensein von krystallisirbarem Zucker in der Runkelrübe *(Beta cicla)* nach und machte auf die Wichtigkeit dieser Beobachtung für die Landwirthschaft und die Fabrikation von einheimischem Zucker aufmerksam. Er schied durch Ausziehen mit Alkohol aus der weissen Rübe 6,2, aus der rothen Abart 4,5 Proc. Zucker ab. Dass Marggraf's Beobachtungen nicht weiter verfolgt wurden, dazu trugen ausser technischen Schwierigkeiten vielfacher Art auch die damaligen politischen Verhältnisse viel bei. Nach dem Aachener Friedensschlusse überschwemmten die Engländer mit ihrem während der Kriegswirren aufgestauten und wohlfeilen Colonialzucker die auf's Neue zugänglichen Märkte Deutschlands und schlossen alle Concurrenz des mit vielen Kosten erzeugten Rübenzuckers mit dem Colonialzucker aus. Lange Zeit ruhte die Darstellung von Zucker aus Rüben. Erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts kam man in Deutschland wieder darauf zurück und begann der fabrikmässigen Darstellung des Rübenzuckers grössere Aufmerksamkeit zu schenken. Achard und Hermbstädt in Berlin stellten in dem ersten Jahrzehend des laufenden Jahrhunderts Versuche über Rübenzuckererzeugung an, und namentlich war es der erstere, welcher es dahin brachte, bis zu 6 Proc. krystallisirten Zucker und 4 Proc. Melasse aus der Rübe und zwar im Grossen abzuscheiden. Alle Bemühungen der damaligen Zeit, eine heimische Zuckerindustrie zu gründen, würden indessen vergeblich gewesen sein, wären sie nicht in eine Zeit gefallen, welche mit gebieterischer Nothwendigkeit die Aufmerksamkeit der Regierungen auf die Erzeugung von vaterländischem Zucker lenkte. Es war die Zeit der Continentalsperre. Allgemeiner Krieg gegen die Produkte der Colonien und gegen England sollte eine Lähmung des britischen Handels bewirken und den Continent unabhängig von England machen. Der Preis der Colonialwaaren steigerte sich ausserordentlich; für einen Centner (50 Kilogr.) Zucker, für welchen man i. J. 1805 88 bis 108 Mark zahlte, forderte man im Jahre 1811 600 Mark — eine genügend starke Triebfeder zur Darstellung von einheimischem Zucker. Hierzu kam noch, dass Napoleon I. die junge Industrie mächtig unterstützte. Es entstanden hunderte von Fabriken, die aber sämmtlich, weil sie auf zu künstlichem Untergrunde beruhten, nicht länger ihre Existenz fristeten, als das Continentalsystem dauerte. Vielleicht hätte indessen schon damals die neue Industrie Wurzel fassen können, wäre nicht die Mehrzahl der Fabriken von „Gründern“ ins Leben gerufen worden, die mehr die in Aussicht gestellte hohe Prämie als die eigene Befähigung zu industriellen Unternehmungen getrieben hatte. Zudem waren die meisten Fabriken an unpassenden Orten

und mit einem Kapitalaufwande angelegt, welchen der niedrige Zuckerpreis nach der Aufhebung der Continentalsperre nicht mehr ertragen konnte. Doch kaum 10 Jahre nach dem Sturze Napoleon's I. trat die Rübenzuckerfabrikation von Neuem auf und zwar diesmal mit Erfolg. Dieser mächtige Umschwung war theils eine Folge der Fortschritte der Chemie und der Mechanik, welche manche für die Rübenzuckergewinnung belangreiche Erfindung zu Tage befördert hatte, zum grossen Theile aber auch eine Folge des Schutzes, welchen die Regierungen der neuen Industrie gewährten.

Arten der Rüben. Die Stammpflanze der Rübe (Runkelrübe, Zuckerrübe, Mangold) ist eine zweijährige Pflanze *(Beta maritima)*, welche an den Gestaden des Mittelmeeres und adriatischen Meeres, hauptsächlich an der spanischen und portugiesischen Küste, so wie in Dalmatien wild wächst und in die Familie der meldenartigen Gewächse (Chenopodeen, Atripliceen) gehört. Lange Zeit war man der irrigen Meinung, die Runkel- oder Zuckerrübe sei ein Bastard der rothen und weissen Rübe. Anfangs gehörte sie der Gartenkultur an; man baute sie wegen ihrer schmackhaften Blattstengel als Gemüse und die rothe Abart der Wurzeln wegen, bis sie mit Anfang des 19. Jahrhunderts in die Reihe der Futterpflanzen trat. Aber auch als solche fand sie nicht die ihr gebührende Würdigung, bis endlich die Continentalsperre ihren grossen Zuckergehalt wieder in Erinnerung brachte. Seitdem hat sie als Fabrikpflanze die grösste Bedeutung erlangt. Es ist die Aufgabe der Landwirthe, auf einer gegebenen Fläche das Maximum an zuckerreichsten Rüben zu erzeugen, die Aufgabe des Agriculturchemikers und Pflanzenphysiologen, den durchschnittlichen Zuckergehalt von 10 bis 11,2 Proc. durch Abänderung des Ernährungsprocesses, durch zweckmässige Düngung und sorgfältige Pflege der Pflanze zu erhöhen [1]).

Bestandtheile der Rübe. Die Zuckerrübe, so wie sie als Rohmaterial der Zuckerfabrikation Verwendung findet, besteht aus einem Aggregat von Zellen, die verschiedene Form und verschiedene Bedeutung haben. Sieht man von den Gefässbündeln ab, welche die Ernährung der Pflanze, bez. das Wachsthum der Rübe vermitteln, so ist von den geformten Bestandtheilen der Rübe das Parenchym der wichtigste; er macht den grössten Theil der Rübe aus und hat die Bestimmung, die während des ersten Jahres stattgehabte Ueberproduktion an Nahrungsstoffen aufzuspeichern und sie für das zweite Jahr aufzubewahren. Die dritte Zellart sind die Oberhautzellen, welche die Schale der Rübe bilden und durch ihre Festigkeit und Undurchdringlichkeit der Rübe Schutz gegen Beschädigungen gewähren. Die das Parenchym bildenden Zellen sind schlauchähnliche, überall geschlossene Körper, von der festen Zellenmembran umgeben und so klein, dass 1 Kubikcentimeter des Rübenfleisches 60000 solcher Zellen in sich fassen kann. An die innere Zellwand legt sich eine dünne Schicht des halbflüssigen Protoplasma. Die Zelle selbst ist angefüllt mit dem Zellsafte. Die Parenchymzellen sind an allen Berührungspunkten durch die Intercellularsubstanz untereinander verkittet. Werden die Rübenzellen zerrissen und wird der so erhaltene Brei mit Wasser behandelt, so kann man ihn in zwei Theile, in einen im Wasser unlöslichen und in einen darin löslichen zerlegen. Der erstere (aus einem Gemenge von Membranen, Protoplasma, Intercellularsubstanz und Oberhautzellen bestehend) führt den Namen Mark, der in Wasser lösliche Theil ist der Saft der Rübe. Durchschnittlich enthält die Rübe 4 Proc. Mark und 96 Proc. Saft. Die dem Mark beigemengte Intercellularsubstanz hat die Eigenthümlichkeit, in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten aufzuquellen und in Arabinsäure (den Hauptbestandtheil des arabischen Gummi) überzugehen. Das Protoplasma erleidet mit Wasser zusammengebracht, ebenfalls eine Quellung, geht in diesem Zustande leicht in den Saft über und bildet unter Umständen eine gallertähnliche Masse, welche man in der Zuckerfabrik Froschlaich nennt.

Der Rübensaft enthält ungefähr 80 Proc. Wasser und 20 Proc. Trockensubstanz. Von letzterer bildet der Zucker den Hauptbestandtheil. Ausserdem finden sich dem Safte noch eine Anzahl von Körpern, von denen folgende bis jetzt isolirt worden sind: 1) ein Farbstoff; obgleich der frische Saft der Rübenzelle farblos ist, so nimmt derselbe an der Luft sofort eine

1) J. 1879. 710; 1880. 560; 1881. 600; 1882. 708; 1883. 690; 1884. 765.

Färbung an, die sich nach und nach bis dunkelbraun steigert. Es ist mithin in dem Zellsaft eine farbstoffbildende Substanz vorhanden, welche nur den Luftsauerstoff braucht, um in einen gefärbten Körper übergeführt zu werden; 2) Eiweissstoffe; 3) Asparagin, welches beim Scheiden des Rübensaftes mit Kalk beim Erhitzen in Ammoniak in Asparaginsäure zerfällt; 4) Betaîn (dreifach methylirtes Glycocoll $C_2H_2(CH_3)_3NO_2$), vermuthlich ein Zersetzungsprodukt eines im Protoplasma enthaltenen Körpers, ist kaum aus dem Safte während seiner Verarbeitung abzuscheiden, sammelt sich in der Melasse an und gibt bei deren Verwerthung auf Alkohol und Potasche zur Bildung von Trimethylamin Veranlassung; 5) Glutamin, $C_5H_{10}N_2O_3$; 6) Lippmann hat in den verholzten Geweben der Zuckerrübe Coniferin nachgewiesen, welches bei der Saftgewinnung theilweise in Lösung geht. Bei der Behandlung der Rübensäfte mit Kalk wird das Coniferin zersetzt und es spaltet sich Vanilin ab, welches vermuthlich zum Theil an Basen gebunden wird; hierauf scheint die Beobachtung zu deuten, dass Aether, selbst aus stark nach Vanille riechenden Rohzuckern, erst nach der Neutralisation mit einer Säure beträchtlichere Mengen Vanillin auszieht; 7) organische Säuren (Citronensäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Tricarballylsäure und Gerbsäure); 8) anorganische Bestandtheile (Kali, Natron, Kalk, Magnesia, theils an organische Säure, theils an Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor und Spuren von Jod gebunden); diese Salze verhindern die Krystallisation eines Theiles des Zuckers und wirken melassebildend. Die Bestandtheile des Saftes, die neben dem Zucker darin vorkommen, pflegt man mit dem Collectivnamen Nichtzucker zu bezeichnen.

Saccharimetrie.

Die Saccharimetrie[1]) beschäftigt sich mit der Ermittelung des Zuckergehaltes der Rüben, des Saftes und des Rohrzuckers.

Mechanische Bestimmung.

Die Zuckerbestimmung der Rübe ist entweder eine direkte, welche aus einer gewogenen Menge Rüben allen Zucker zu gewinnen sucht und denselben in diesem Auszug feststellt, oder eine indirekte, nach der in einfach ausgepresstem Safte der Zuckergehalt, und im Rübenbrei der „Saftgehalt“ bestimmt wird. In letzterem Falle bestimmt man z. B. durch vollkommenes Auswaschen einer gewogenen Menge Rübenbrei das in Wasser unlösliche „Mark“, und setzt: Saft = Rübe minus Mark. — Oder aber durch den Trockenverlust bestimmt man, wieviel Procent Wasser 1) der ausgepresste Saft = S, 2) die nicht ausgepresste Rübe = s, enthalten und nennt $\frac{s}{S}$. 100 den Saftgehalt. Beide indirekten Methoden beruhen auf der naturgemässen Definition: Saft ist die Gesammtmenge des in den Rübenwurzeln enthaltenen Wassers plus allen darin gelösten oder löslichen Stoffen.

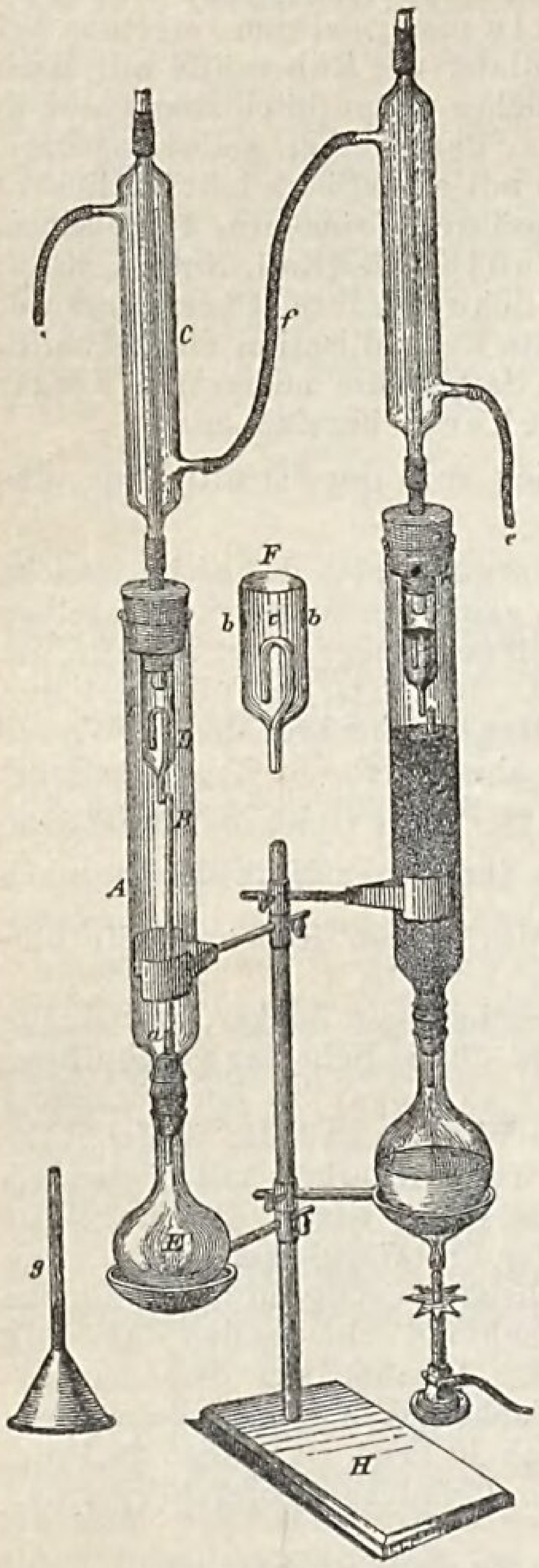
Nach der direkten Methode isolirt man den in der Rübe enthaltenen Zucker, wobei man auf folgende Art verfährt: man wiegt sorgfältig 25 bis 30 Grm. in dünne Scheiben geschnittene Rüben (aus dem mittleren Theile der Rübe) ab und trocknet sie so lange, bis der Rückstand nicht mehr an Gewicht verliert. Man erfährt so die Menge des Wassers und der in der Rübe enthaltenen Trockensubstanz. Der Rückstand wird gepulvert und wiederholt mit siedendem Alkohol von 0,83 spec. Gewicht ausgezogen, wodurch der Zucker gelöst wird. Der ungelöste Rückstand gibt nach dem Trocknen das Gewicht der Cellulose, der Proteïnsubstanzen und eines Theiles der mineralischen Bestandtheile. Lässt man die alkoholische Lösung im leeren Raume über Aetzkalk stehen, so concentrirt sich die Lösung nach und nach und scheidet den Zucker in kleinen, farblosen, durchsichtigen Krystallen ab; der fast absolute Alkohol, der dann zurückbleibt, enthält nach einigen Tagen nichts mehr gelöst. Gute Zuckerrüben hinterlassen gegen 20 Proc. trockenen Rückstand; der Wassergehalt beträgt demnach 80 Proc. Von den 20 Proc. Rückstand kann man 13 Proc. etwa für Zucker, 7 Proc. für Pektin, Cellulose, Proteïnkörper und Mineralsalze rechnen.

Besser ist die unmittelbare Verwendung von Rübenbrei nach Scheibler u. A. Stockbridge empfiehlt einen Extractionsapparat, dessen Cylinder *A* (Fig. 262 S. 550) ein unten etwas verengtes Glasrohr von 32 Centim. Länge und 3,6 Centim. Weite bildet. Durch die untere mit einem Kautschukstopfen verschlossene Oeffnung desselben geht ein unten schräg abgeschliffenes Rohr *B* von 28 Centim. Länge und 0,8 Centim. Weite, welches den Extractionscylinder mit dem 250-Kubikcentim.-Kolben *E* verbindet, dessen Kautschukstopfen es durchsetzt. Der ringförmige Raum zwischen dem Rohr *A* und dem Cylinder *B* ist zur Aufnahme des Rübenbreis bestimmt und fasst etwa 100 Kubikcentim. Ferner ist das Rohr *B* eben oberhalb des Gummistöpsels mit einem Loche *a* versehen, und um das Rohr ist an dieser Stelle ein Stück Drahtnetz gewickelt, so dass, wenn Flüssigkeit in dem Brei enthalten ist, dieselbe klar und ohne Schwierigkeit in den Kolben

1) J. 1880. 606; 1881. 709; 1882. 771; 1883. 794; 1884. 842.

ablaufen kann. Das obere Ende des Cylinders ist mit einem Gummistöpsel verschlossen, durch welchen das Rohr des Rückflusskühlers *c* hindurchgeht. Wenn der Inhalt des Kolbens zum Sieden gebracht wird, gehen die Dämpfe durch das Aufsteigerohr *B* in den Cylinder *A* und der Inhalt desselben wird beinahe auf die Siedetemperatur des Alkohols erwärmt, während der Alkohol sich zum Theil verflüssigt, den Rübenbrei durchtränkt und theilweise durch die Oeffnung *a* in den Kolben *E* zurückgelangt. Der nicht in *A* verflüssigte Alkoholdampf geht in den Kühler *C*, wo er verdichtet wird und in den Apparat zurücktropft. Um nun ein plötzliches und vollständiges Durchtränken des Rübenbreies zu bewirken, wird im oberen Theile des Extractions-Cylinders der Apparat *D* oder *F* mittels eines Kautschukstopfens an dem unteren Ende des Kühlrohrs befestigt. Dieser Apparat ist ein 2,5 Centim. weites und 7,5 Centim. langes, unten verschlossenes Rohr, welches oben mit zwei Löchern *b* versehen ist, durch welche die Dämpfe in das Kühlrohr gelangen. Dem im Kühler verflüssigten Alkohol wird somit nicht gestattet, auf den Inhalt des Extractors *A* zu tropfen, sondern er wird gezwungen, in dem Gefäss *D* sich zu sammeln. Durch den Boden des Gefässes *D* geht eine oben hebeartig bis nahe zum Boden des Gefässes umgebogene Röhre *c*, und hierdurch wird ähnlich wie im Soxhlet'schen Fettextractionsapparate bewirkt, dass, sobald sich soviel Alkohol im Gefäss angesammelt hat, dass die Biegung der Röhre bedeckt ist, der Heber seine Wirkung beginnt und augenblicklich die ganze angesammelte Menge Alkohol auf den Rübenbrei ergiesst. Hierdurch wird die ganze Oberfläche des Rübenbreies bedeckt und alle Theile werden viel sicherer getroffen, als wenn der Alkohol stets auf dieselbe kleine Stelle fällt; der Zuckersaft wird rasch verdrängt und fliesst durch das Drahtnetz und das Loch des inneren Rohres in den Kolben. Hier verdampft der Alkohol von neuem, verflüssigt sich und nach einiger Zeit beginnt der Heber von neuem seine Thätigkeit. Man regelt die Flamme so, dass der Heber möglichst alle drei Minuten in Wirksamkeit tritt. Das Verfahren wiederholt sich also je nach der Stärke der Erhitzung stündlich 12 bis 30 Mal, und wird jedes Mal der ganze innere Theil des Apparates mit seinem vollständigen Inhalt mit reinem heissen Alkohol ausgespült. — Zum Zweck einer Zuckerbestimmung bringt man 80 Grm. Rübenbrei mittels eines langhalsigen Neusilber-Trichters *g* in das Extractionsrohr, etwa 140 Kubikcentim. 95procentigen Alkohol in den Kolben, erhitzt das darunter befindliche Sandbad oder Drahtnetz und erlangt in etwa $1^1/_2$ Stunden genügende Auslaugung des Breis. Dann wird der Kolben, welcher den ganzen Zuckerinhalt der Rüben enthält, von dem Extractor entfernt, der Inhalt in einem 200-Kubikcentim.-Kolben eingebracht, mit Alkohol nachgespült und 5 Kubikcentim. Bleiessig zugesetzt. Man füllt nun den Kolben mit 95procentigem Alkohol bis zur Marke auf, filtrirt ab und polarisirt in gewöhnlicher Weise. Die ab-

Fig. 262.



gelesenen Polarisationsgrade müssen nachher ganz wie die mit dem Scheibler'schen oder Soxhlet'schen Apparaten erhaltenen Resultate umgerechnet werden, um den procentigen Zuckergehalt der Rübe zu ermitteln, d. h. $52{,}906 \times p : 80 = Z$. (J. 1884. 848).

Nach der indirekten Methode, nach der man im Rübenbrei den Saftgehalt und im Safte die Zuckermenge bestimmt, geht man zuweilen von der Dichte des Saftes aus. Je höher das specifische Gewicht desselben von unter günstigen Bedingungen cultivirten Rüben ist, desto grösser ist auch sein Zuckergehalt; es lässt sich demnach aus dem spec. Gewichte ein Schluss auf die Zuckerprocente ziehen. Bei Rüben, die nicht in geeigneter Kultur und passendem Boden gebaut wurden, lässt sich das Aräometer zur Ermittelung des Zuckergehaltes nicht anwenden, da die löslichen Mineralsalze der Rüben für die gleiche Quantität das spec. Gewicht weit mehr als der Zucker erhöhen.

Bei der Bestimmung des in den Rohzuckern enthaltenen krystallisirbaren Zuckers (des theoretischen Rendement's) wendet man die Scheibler'sche Methode[1]) an, welche im Wesentlichen darin besteht, dass man den Zucker mit einer gesättigten, mit Essigsäure (oder Salzsäure) versetzten alkoholischen Zuckerlösung behandelt, welche die verunreinigenden Bestandtheile des Rohzuckers löst und entfernt, ohne den krystallisirten Theil anzugreifen, dessen Bestimmung nachher keine Schwierigkeit und Unsicherheit mehr darbietet.

Chemische Bestimmung.

Auf chemischem Wege bestimmt man den Zuckergehalt der Rüben indem man

a) die Löslichkeit des Calciumhydrates im Rohrzucker nach bestimmten Gewichtsverhältnissen benutzt;
b) den Rohrzucker durch Säuren in invertirten Zucker (ein Gemenge nach gleichen Molekülen von Levulose mit Dextrose) überführt und durch denselben Kupferhydrat zu Kupferoxydul reducirt, dessen Menge man gewichts- oder maassanalytisch bestimmt;
c) den in invertirten Zucker übergeführten Rohrzucker durch Gährung in Alkohol und Kohlensäure verwandelt und die Menge der letzteren ermittelt ($4CO_2$ entsprechen 1 Molek. Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$).

Die erste dieser Methoden, die sich auf die Löslichkeit des Calciumhydrates in einer Rohrzuckerlösung gründet, besteht darin, die zuckerhaltige Flüssigkeit mit überschüssigem Calciumhydrat zusammenzureiben, die Menge des in der Flüssigkeit aufgelösten Kalkes mit Hülfe titrirter Schwefelsäure zu bestimmen und darauf die entsprechende Menge des Zuckers zu berechnen. Dies Verfahren setzt jedoch, um einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein, eine constante Zusammensetzung des in dem Wasser gelösten Calciumsaccharates (Zuckerkalkes) voraus, was durch den Versuch keineswegs bewiesen ist.

Die zweite Methode gründet sich (nach der Beobachtung von Trommer) darauf, dass 1) der Rohrzucker in einer alkalischen Flüssigkeit suspendirtes Kupferhydrat nicht reducirt, dass er dieses Oxyd aber reducirt, sobald er durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure in invertirten Zucker übergeführt worden ist; 2) die Menge des bei dieser Reaction zu Oxydul reducirten Kupferoxydes der Menge des angewendeten Zuckers proportional ist. Sie ist auch unter dem Namen der Fehling'schen Probe bekannt. Die hierzu erforderliche alkalische Kupferoxydlösung stellt man am zweckmässigsten durch Vermischen einer Auflösung von 40 Grm. Kupfervitriol in 160 Grm. Wasser mit einer Lösung von 160 Grm. neutralem weinsauren Kali in wenig Wasser und 600 bis 700 Grm. Aetznatronlauge von 1,12 spec. Gewichte dar. Die Mischung wird auf 1154,4 Kubikcentimeter bei 15° verdünnt. Ein Liter der so bereiteten Kupferlösung enthält 34,650 Grm. Kupfervitriol und erfordert zur Reduction 5 Grm. Dextrose oder Levulose, oder 10 Mol. Kupfervitriol (1247,5) werden durch 1 Mol. Dextrose oder Levulose (180) zu Oxydul reducirt ($34{,}650 : 5 = 1274{,}5 : 180$ oder $= 6{,}93 : 1$), 10 Kubikcentimeter der Kupferlösung entsprechen also 0,050 Grm. getrockneter Dextrose oder Levulose. Wenn man mit Mulder die Wägung des ausgefällten, durch Glühen in Oxyde verwandelten Oxyduls der Anwendung von titrirten Lösungen vorzieht, so entspricht 1 Th. Kupferoxyd 0,552 Th. Dextrose oder Levulose (von der Formel $C_6H_{12}O_6 + H_2O$). Um diese Probeflüssigkeit anzuwenden, verdünnt man ein bestimmtes Gewicht der zu untersuchenden zuckerhaltigen Flüssigkeit bis zu dem 10 bis 20fachen Volumen in Kubikcentimetern. Andererseits verdünnt man 10 Kubikcentimeter der Kupferlösung mit 40 Kubikcentimeter Wasser, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und setzt so lange von der Zuckerlösung zu, bis alles Kupferoxyd genau reducirt ist. Je näher man diesem Punkte kommt, desto reich-

1) Vergl. H. Wichelhaus, Bericht über die Arbeiten der Versuchsanstalt des Deutschen Reiches für Zuckerraffination, Berlin 1878.

licher und röther ist der Niederschlag und desto schneller setzt er sich ab; eine Probe des Filtrats darf weder mit Schwefelwasserstoff, noch, nach dem Ansäuern, mit Ferrocyankalium eine Reaction auf Kupfer andeuten. Enthält das Filtrat überschüssigen Zucker, so zeigt es bald eine gelbliche Färbung. Da das Kupferoxydsalz augenblicklich und in entsprechender Menge durch den Zucker reducirt wird, so ist ein längeres Kochen der Lösung nicht erforderlich, wenn sie immer im Sieden oder nahe beim Sieden erhalten wird. Um Rohrzucker in der Weise zu bestimmen, muss derselbe durch mehrstündige Erwärmung mit Schwefelsäure oder Weinsäure in invertirten Zucker verwandelt werden. 100 Th. Dextrose oder Levulose entsprechen 95 Th. Rohrzucker. Die neuesten Arbeiten von F. Soxhlet, R. Sacchse u. A.[1]) haben nachgewiesen, dass in gewissen Fällen bestimmte Bedingungen eingehalten werden müssen, wenn das erhaltene Resultat brauchbar sein soll.

Gährungsprobe. Die dritte Methode, die Gährungsprobe, gründet sich darauf, dass Rohrzucker, in wässeriger Lösung mit Hefe zusammengebracht, in ein Gemenge von Dextrose oder Levulose übergeht, welches dann die Alkoholgährung erleidet und in Alkohol und Kohlensäure übergeht. Dieser Probe liegt die früher für richtig angenommene aber gegenwärtig nicht mehr stichhaltige Gleichung zu Grunde: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4CO_2 + 4C_2H_6O$.

Die älteste Gährungsmethode besteht darin, die Menge und Stärke des erhaltenen Alkohols nach Abdestilliren desselben durch das Alkoholmeter zu bestimmen; dieses sehr umständliche Verfahren ist nicht mehr im Gebrauch. Leichter ist die Methode ausführbar, wenn man die Menge der entweichenden Kohlensäure bestimmt. Die Gährungsprobe, in ihren Resultaten ungenau, hat nur noch historisches Interesse.

Optische Bestimmung. Die weitaus am häufigsten ausgeführte Bestimmung des Rohrzuckers auf optischem Wege (optische Saccharimetrie) d. h. aus dem Drehungsvermögen wässeriger Zuckerlösungen stützt sich auf folgende von Biot festgestellte Sätze: 1) Die Ablenkung der Polarisationsebene ist der Länge der Flüssigkeitsschicht proportional; 2) Die Ablenkung ist proportional der Concentration der Zuckerlösung ($\alpha D = 66{,}4^0$). Hat man nun experimentell ein für alle Mal den Drehungswinkel festgestellt, den eine Zuckerlösung von bekannter Concentration in einer Röhre von bestimmter Länge hervorbringt, so kann man aus der beobachteten Ablenkung einer unbekannten Zuckerlösung die in 100 Kubikcentim. derselben enthaltene Zuckermenge durch einfache Proportion berechnen. Die hierzu angewendeten Polarisationsapparate sind gewöhnlich mit einer Scala versehen, welche die entsprechenden Mengen Zucker direkt abzulesen gestattet. Die wichtigsten dieser saccharimetrischen Apparate sind das Saccharimeter von Soleil-Ventzke-Scheibler, das von Soleil-Duboscq, das Polaristrobometer von Wild, von Schmidt und Hänsch u. A.[2]).

Gewinnung des Zuckers aus den Rüben. Die Gewinnung des Zuckers aus Rüben umfasst, je nach der Art der Verarbeitung der Rüben, folgende Arbeiten und Operationen:

1. Waschen und Putzen der Rüben;
2. Gewinnung des Saftes aus der Rübe
 - α) nach dem Pressverfahren, bei welchem die Rüben zu Brei zerrieben und der Saft des Rübenbreies mittels der hydraulischen Presse oder der Walzenpresse ausgepresst wird;
 - β) nach dem Centrifugalverfahren, wobei der Saft aus dem Brei ausgeschleudert wird;
 - γ) nach dem Macerationsverfahren (nach Schützenbach), bei welchem der Saft aus dem Brei durch Wasser ausgelaugt wird;
 - δ) nach dem von Robert (in Seelowitz) herrührenden Diffusionsverfahren, nach welchem die Rüben in dünne Schnittlinge zerschnitten und diese dann in besonderen Gefässen (Diffusionsapparaten) systematisch mit Wasser von bestimmter Temperatur ausgelaugt werden;
3. Entfaserung oder Entpülpung des Saftes;
4. Scheidung des Saftes mit Kalk und Entkalken (Saturiren) des geschiedenen Saftes mit Kohlensäure;

1) J. 1876. 762; 1877. 729; 1878. 843, 848; 1880. 611; 1881. 719; 1882. 692; 1884. 874.

2) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die praktischen Anwendungen derselben. J. 1880. 608; 1881. 710; 1882. 781; 1883. 796; 1884. 856.

5. Filtration über Knochenkohle;
6. Concentration des Saftes;
7. Rohzuckerarbeit;
8. Consumzuckerarbeit;
9. Verarbeitung der Melasse auf Zucker.

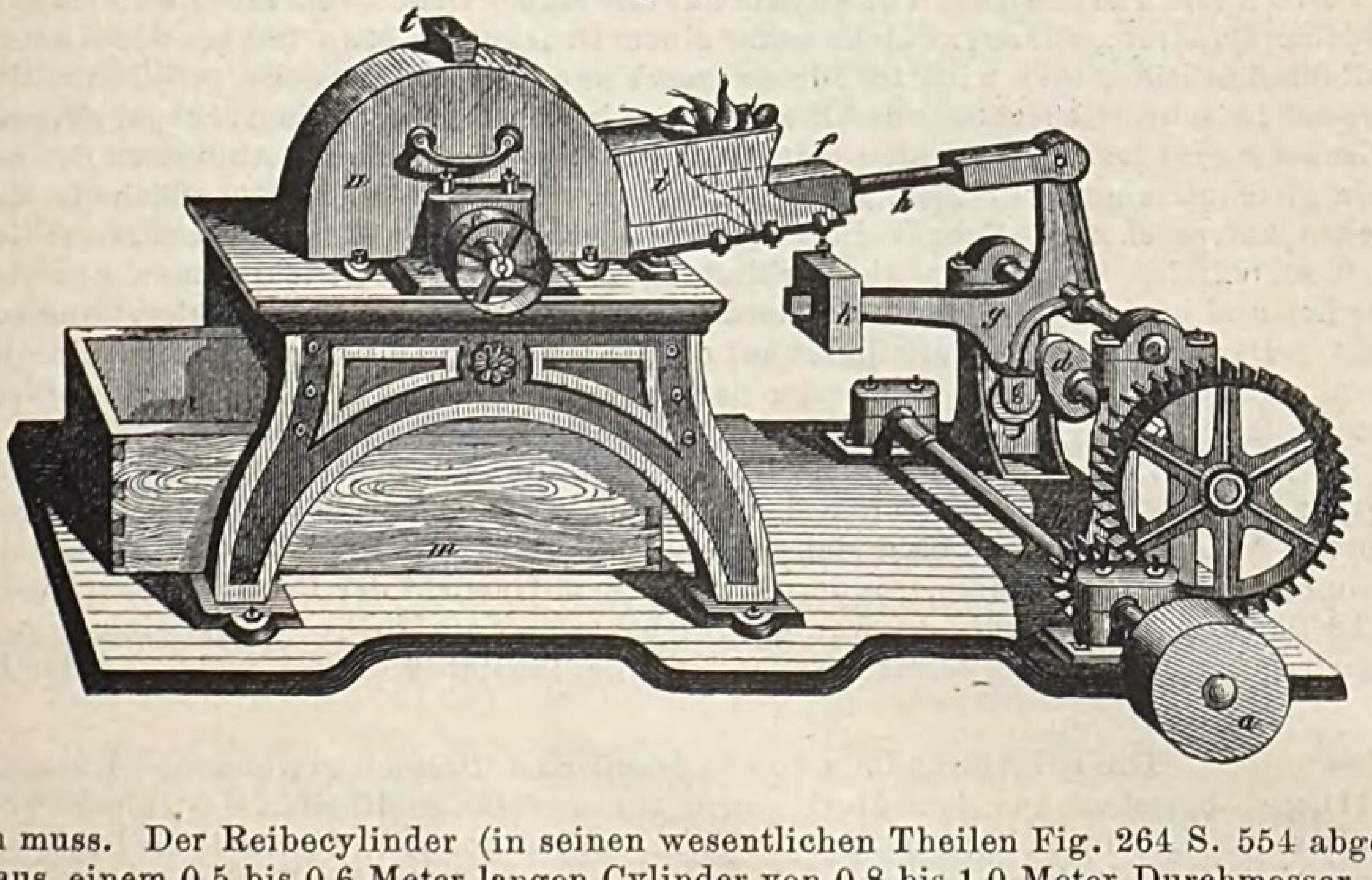
1. Das Waschen und Putzen der Rüben. Die Rüben werden vor ihrer Verwendung von anhängender Erde, allen überflüssigen Theilen u. s. w. befreit, was theils durch Putzen und Ausschneiden, theils durch Waschen geschieht. Das Waschen wird neuerdings erheblich durch die sog. Rübenschwemmen erleichtert.

2. Die Gewinnung des Saftes aus der Rübe. Der Saft, eine trüblich gelblich gefärbte Flüssigkeit, enthält Rohrzucker; Eiweissstoffe (durch Erhitzen gerinnend); andere stickstoffhaltige, durch Erhitzen nicht gerinnende, wohl aber durch Kochen mit Kalk fällbare und zum Theil zersetzbare Stoffe und Mineralsalze. Das Mengenverhältniss dieser Bestandtheile unterliegt je nach dem Boden, der Düngung, der Witterung, der Rübenart vielfachen Schwankungen. Die Saftgewinnung wird in verschiedener Weise bewirkt und zwar lassen sich die in Anwendung stehenden Methoden wesentlich auf zwei Systeme zurückführen. Nach dem einen werden die Rübenzellen durch Zerreiben der Rüben zu Brei vollständig geöffnet, um den Saft zu gewinnen; nach dem anderen bleiben dagegen die Zellen geschlossen und wird der Saftinhalt durch dialytische Vorgänge (durch Diffusion) erzielt.

Die der ersten Art der Saftgewinnung angehörenden Methoden waren früher allgemein in Gebrauch. Zur Ausführung derselben werden die Rüben zu einem zarten Brei zerrieben, aus dem dann der Saft ausgezogen wird durch Pressen, oder Schleudern oder endlich durch Maceration.

Von dem mehr oder weniger vollkommenen Zerreiben hängt zum grossen Theile die Ausbeute und der Ertrag an Zucker ab, denn findet das Zerreiben nicht vollständig statt, so bleiben zahlreiche Stellen ungeöffnet, aus denen dann selbst die besten Pressen den Saft nicht auszupressen vermögen. Anfänglich benutzte man zum Zerreiben der Rüben Handreiben, welche zum fabrikmässigen Betriebe sich indessen nicht eigneten, selbst wenn die Reibeisen auf Walzen befestigt wurden. Gegenwärtig wendet man allgemein die Thierry'sche Reibmaschine an, welche Fig. 263 in perspectivischer Ansicht zeigt, wobei man sich den Reibecylinder in dem Mantel

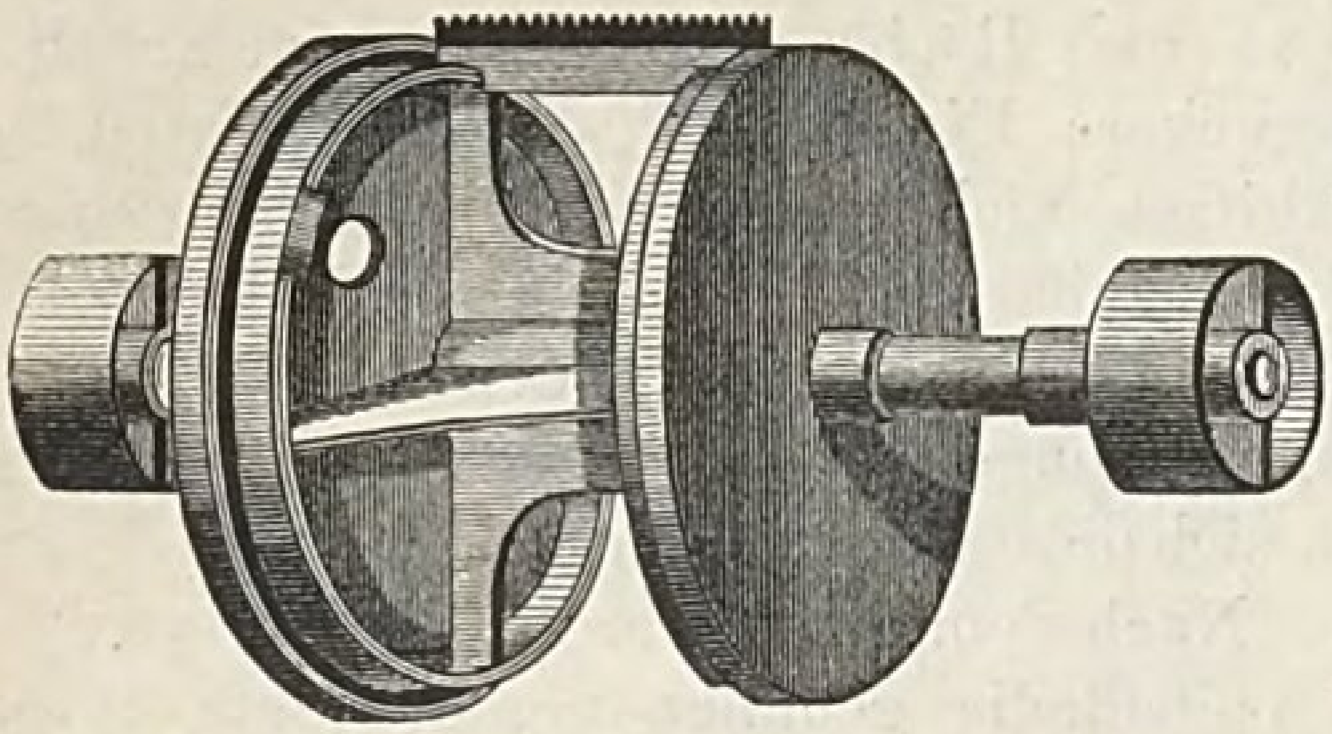
Fig. 263.



u denken muss. Der Reibecylinder (in seinen wesentlichen Theilen Fig. 264 S. 554 abgebildet) besteht aus einem 0,5 bis 0,6 Meter langen Cylinder von 0,8 bis 1,0 Meter Durchmesser, dessen Umfang so mit Sägeblättern besetzt ist, dass von diesen nur die Zähne über die dazwischen an-

gebrachten Holzstücke hervorstehen. Statt hölzerner Walzen, wie sie früher gebräuchlich waren, wendet man jetzt zur Herstellung des Cylinders zwei eiserne Scheiben an, von der in der Zeichnung 264 angedeuteten Einrichtung, sodass 250 Sägeblätter, mit hölzernen Leisten abwechselnd, eingesetzt werden können. Die Drehung des Cylinders geschieht durch die Riemenscheibe *a*, *t* ist ein Trichter zum Zulassen von Wasser, *i* ist der kastenförmige Rumpf, in welchen die zu zerreibenden Rüben kommen; der Rumpf ist gewöhnlich getheilt, sodass die Rüben abwechselnd in der einen und andern Abtheilung vorgeschoben werden. Um die Rüben gegen den Reibecylinder anzudrücken, wendete man früher Handarbeiten an, gegenwärtig bedient man sich dagegen mechanischer Vorrichtungen (sogenannnter Poussoirs), welche auf verschiedene Weise in Bewegung gesetzt werden. Hier wird z. B. durch die Riemenscheibe *a* und das Getriebe *b* Rad *c* und Excentrik *d* gedreht, welches mit Hülfe der Rolle *e* auf den Hebel *g*, die Stange *h* und das Poussoir *f* einwirkt, und dasselbe nach vollendeter Wirkung zurückzieht. Der Druck auf die Rüben wird demnach weniger durch den Mechanismus als vielmehr durch das Gewicht *k* bewirkt. Der um den Reibecylinder herumliegende Mantel verhindert das Umherschleudern des Breies, welcher von einem Troge aufgenommen wird. Der Cylinder enthält 1000 bis 1200 Umdrehungen in der Minute, wodurch er eine Leistungsfähigkeit von 40 bis 50 Tonnen Rüben in 24 Stunden erhält. Als Betriebskraft für die Reibmaschine rechnet man 8 bis 10 Pferdekraft. Theils zur Erleichterung des Reibens, theils auch, um einen feineren Brei zu gewinnen, leitet man während des Reibens durch den Trichter *t* etwas Wasser auf den Reibecylinder. Eine andere Rübenreibe ist die von Champonnois, die sich von der älteren dadurch unterscheidet, dass die Reibtrommel unbeweglich ist, dagegen eine Schaufel mit den Rüben innen in der Trommel, bei welcher die Zahnung gleichfalls nach Innen angebracht ist, sich bewegt, so dass die Rüben durch Centrifugalkraft gegen die reibende Fläche gedrückt und zerrieben werden. Der Brei tritt durch die mit den gezahnten Blättern der Trommel abwechselnden leeren Zwischenräume aus.

Fig. 264.



Die Saftgewinnung aus dem Brei durch Auspressen geschieht entweder 1) mit der hydraulischen Presse, oder 2) mit der Walzenpresse oder endlich 3) mit der Filterpresse.

1) Die hydraulische Presse arbeitet mit einem Druck von 180 bis 250 Atmosphären, so dass jeder Quadratcentimeter Fläche unter einem Drucke von etwa 180 bis 250 Kilogrm. steht. Der halbflüssige Rübenbrei wird in Tücher geschlagen, oder in Säcke gefüllt und darin flach ausgebreitet zwischen Geflechten oder Blechplatten in der Presse zu einem Stapel aufgeschichtet. Als Zwischenlagen gestatten Weiden- oder Rohrgeflechte ein schnelles Abfliessen des Saftes und daher ein gleichmässigeres Pressen, als Blechplatten. Die Grösse der Pressfläche ist der Grösse der Kuchen entsprechend. Sobald die Presse mit der gehörigen Anzahl von Pressschichten (25 bis 50) beschickt ist, stellt man die Verbindung zwischen den Druckpumpen und dem Presscylinder her und beginnt das Pressen; unterdessen wird die zweite Presse entleert und von Neuem beschickt. Der ausgepresste Saft fliesst auf die Pressplatte, an deren Umkreise eine Rinne mit Abzugsrohr sich befindet, durch welche der Saft entweder in einen Saftbehälter oder direkt in die Läuterungspfannen fliesst. Meistens findet ein wiederholtes Pressen der Kuchen statt, da durch einmaliges Pressen nur aus sehr feinem Brei in sehr dünnen Schichten eine genügende Menge Saft erzielt werden kann. Da man während des Reibens der Rüben und des Auspressens des Rübenbreies Wasser zugibt, so lässt sich selbstverständlich die Saftausbeute nicht aus der Menge des gewonnenen Saftes ermitteln, sondern nur aus dem Gewicht der Presslinge. Geben 100 Th. Rüben 18 Th. Pressrückstände, so war die Ausbeute an Saft 82 Proc. Als einen guten Durchschnittsertrag betrachtet man indessen schon 80 Proc. (anstatt 96 Proc., welche in der Rübe sich finden).

Presslinge. Die bei Anwendung von hydraulischen Pressen gewonnenen Rückstände, die Presslinge, bestehen aus dem Mark sowie aus den Bestandtheilen desjenigen Theiles des Rübensaftes, welcher durch Pressen nicht entfernt werden konnte. Sowie sie die Presse verlassen, erscheinen sie in Gestalt eines ziemlich trockenen, zusammenhängenden Kuchens. Untersuchungen über die Presslinge hat neben vielen Anderen E. v. Wolf (in Hohenheim) ausgeführt.

	Frische Rüben	Pressrückstände von Hohenheim. Die Rübe gepresst mit 20 Proc. Wasser.	14 Proc. Wasser.	ohne Wasser.
Wasser	81,56	68,01	67,92	65,94
Asche	0,89	5,47	5,74	5,28
Cellulose	1,33	6,25	6,04	6,68
Zucker	11,88	7,86	7,58	6,72
Proteïnkörper	0,87	1,05	1,67	1,02
Sonstige Nährstoffe	3,47	11,36	10,05	14,31

100 Th. vorstehender Rüben lieferten 23,2 Th. Presslinge und 76,8 Th. Saft von folgender Zusammensetzung:

	Presslinge. 23,2	Saft. 76,8
Wasser	15,61	65,95
Asche	1,27	?
Cellulose	1,47	—
Zucker	1,72	10,17
Sonstige stickstofffreie Körper	2,84	0,63
Eiweissstoffe	0,28	0,58
	23,20	76,80

Ausser als Futtermittel hat man die Pressrückstände zur Bereitung von Branntwein und Essig, sowie neuerdings als Material zur Herstellung von Papier und von Leuchtgas anzuwenden vorgeschlagen.

Die Anwendung der hydraulischen Presse in der Zuckerfabrik nimmt immer mehr und mehr ab. Der Grund des Entbehrlichwerdens der hydraulischen Presse ist in Deutschland und Oesterreich-Ungarn in der Einführung der Diffusion, in Frankreich in der Anwendung der Walzenpresse zu suchen.

2) Die Walzenpresse hat den Vorzug, dass man an ihr ununterbrochen arbeiten kann indem Rübenbrei, der ohne Unterbrechung an einer Stelle in die Presse gelangt, an einer anderen Stelle die Presse als Pressling verlässt. Verbindet man zwei Walzenpressen, so lassen sich die Presslinge der ersten Presse durch Wasserzusatz wieder in Brei überführen, sodass die zweite Presse als Nachpresse wirkt. Man kann namentlich zwei Arten von Walzenpressen unterscheiden, nämlich solche, welche ganz ohne Tücher arbeiten und solche, welche noch ein Tuch anwenden. Von der ersten Art sind die Walzenpressen von Champonnois u. A., welche sämmtlich den Rübenbrei zwischen hohlen Walzen mit siebartiger, den Saft durchlassender Oberfläche pressen und sich von einander nur durch die verschiedene Einrichtung und Gestaltung dieser letzteren unterscheiden. Zu der zweiten Art von Walzenpressen gehört die von Poizot; bei ihr wird der Rübenbrei von einem endlosen Tuche getragen, welches den Brei zwischen einer Reihe voller Walzen hindurchführt, die unter steigendem Druck den Saft auspressen, welcher durch die filtrirende Fläche des Tuches abfliesst. Der mit Poizot's Presse gewonnene Saft ist daher reiner als der in der Presse von Champonnois erhaltene, wogegen das bei Poizot's Verfahren erforderliche Tuch als ein grosser Uebelstand zu betrachten ist.

In Frankreich und Belgien arbeiten die neueren Fabriken meist nach dem System der unterirdischen Saftleitung oder der Centralfabriken[1]). Die Saftgewinnung erfolgt inmitten der Rübenfelder durch Reiben und Anwendung der Walzenpresse, und aus der Reiberei der mit etwa 1 Proc. Kalk versetzte Saft durch in die Erde versenkte eiserne Saftröhren der Centralfabrik zuführen.

3) Die Filterpresse, die ursprünglich nur zur Verarbeitung und Entsaftung des Scheideschlammes diente, ist seit 1867 von du Rieux und Röttger (J. 1867. 429) zur Saftgewinnung verwendet worden. Ihre Wirkung kommt darauf zurück, dass jede Filtration um so schneller erfolgt, je mehr man die Oberfläche des Filters vergrössert und je grösser der Druck auf die zu filtrirende Masse ist.

Die Saftgewinnung aus dem Brei durch Ausschleudern (Centrifugiren). Vor längerer Zeit (von Schöttler) und auch seit 1857 wieder (von Frickenhaus) hat man vorgeschlagen, den Saft aus dem Rübenbrei mit Benutzung der Centrifugen oder Schleudern genannt herauszuschleudern.

1) J. 1868. 493; 1874. 673; 1884. 915.

Man erhält auf diese Weise 50 bis 60 Proc. Saft; den Rest gewinnt man, indem man den mit Wasser angerührten Rückstand noch zweimal in der Schleuder behandelt. Um nicht zu sehr verdünnte Säfte zu erhalten, wird der dünne Saft zur Maceration von zuckerreicherem Rübenbrei benutzt. Die Praxis hat sich theilweise günstig über diese Methode der Saftgewinnung ausgesprochen, doch bei allen Lichtseiten hat das Schleuderverfahren doch auch seine Schattenseiten, die einestheils in der bedeutenden Triebkraft, anderntheils in der verhältnissmässig raschen Abnutzung der Centrifugen liegen. Die Leistung einer Schleuder von 1 Meter Durchmesser und 0,5 Meter Höhe ist zu täglich 5000 Kilogrm. anzunehmen. Die Arbeitskraft ist geringer als bei der Presse, namentlich ist die Ausgabe für die Presstücher hierbei ganz vermieden. Die Kraft, mit welcher obige Schleuder auf den Saft wirkt, ist 5,1 Atmosphären, wodurch gegen 60 Proc. Saft erzielt werden. Der Rest wird durch Verdrängen mittels Wasser bei dem verminderten Drucke von 1,8 Atmosphären herausgeschleudert; die Menge des zugesetzten Wassers beträgt 50 bis 60 Proc. der Rüben; von diesen 50 Proc. bleiben 20 Proc. in den Rückständen, während 30 Proc. in den Läuterkessel übergehen. In Deutschland ist dieses Verfahren schon fast vollständig durch die D i f f u s i o n verdrängt (vgl. J. 1885 Art. Zucker).

Die Saftgewinnung durch A u s l a u g e n d e s R ü b e n b r e i e s (Macerationsverfahren). Bereits 1821 wurde durch D o m b a s l e (in Nancy) ein schon früher von M a r g g r a f angeregtes Verfahren der Saftgewinnung durch Behandeln der in Scheiben geschnittenen Rüben mit Wasser (ohne alles Pressen) in Ausführung gebracht, aber erst S c h ü t z e n b a c h machte die Maceration gegenüber dem Pressverfahren lebensfähig.

Nach diesem Verfahren werden die Rüben zuerst gereinigt und dann entweder in B r e i verwandelt, der dann ausgelaugt wird, oder wenn zur Maceration nicht Rübenbrei, sondern R ü b e n m e h l dienen soll, zur S c h n e i d e m a s c h i n e gebracht, welche so eingerichtet ist, dass durch allmähliche Einwirkung einer Anzahl vertikal stehender Messer und einer horizontal auffallenden Schneideklinge die Rüben zu Schnitzeln zertheilt werden, welche unter dem Einflusse der Luft sich zusammenbiegen und nicht mehr aneinander haften. Das T r o c k n e n geschieht in Trockenräumen mit bis auf etwa 50° erhitzter Luft. Die Rübenschnitte gehen ununterbrochen über endlose Gewebe, die in dem Trockenraume horizontal gelagert sind. Die Luft wird auf ähnliche Weise wie in den Malzdarren erhitzt. Die getrockneten Rüben werden entweder zu Pulver zermahlen oder im ungemahlenen Zustande verarbeitet. Im ersteren Falle macerirt man 4 Th. Rübenmehl mit 9 Th. Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure oder Schwefligsäure angesäuert worden ist, und stumpft dann die Säure mit Kalk ab. Nach einem anderen Verfahren feuchtet man das Rübenmehl mit dünner Kalkmilch an, füllt es in geschlossene Cylinder und laugt es hier mit Wasser von 80° aus. Die weitere Verarbeitung des Saftes bietet nichts Eigenthümliches dar. — Hinsichtlich des Werthes der S c h ü t z e n b a c h'schen Saftgewinnungsmethode hat sich gezeigt, dass der Kostenaufwand für die beiden Operationen des Trocknens und Auslaugens weit grösser ist, als für die direkte Verarbeitung der grünen Rübe, ohne in Menge und Güte des gewonnenen Produktes eine Entschädigung zu gewähren. Sie gewährt den Vortheil, das ganze Jahr regelmässig fortarbeiten zu können, und gestattet eine vortheilhafte Benutzung des Anlagekapitals und des Arbeits- und Aufsichtspersonals. Der Umstand, dass die Maceration der Rübenschnitte äusserst langsam erfolgt und bei erhöhter Temperatur vor sich geht, wobei der Saft leicht eine nachtheilige Veränderung erleiden kann, hat später (1853) S c h ü t z e n b a c h veranlasst, aus dem durch Zerreiben der Rüben erhaltenen Rübenbrei durch Digestion mit kaltem Wasser den Saft zu gewinnen. Die Rückstände des Macerationsverfahrens werden mittels der hydraulischen oder der Walzenpresse entwässert. In wissenschaftlicher Hinsicht verdient das S c h ü t z e n b a c h'sche Verfahren alle Beachtung, in der Praxis dagegen hat es den gehegten Erwartungen nicht immer entsprochen. Man wirft demselben vor, dass es nur bei der sorgfältigsten Behandlung, wie sie in der Praxis nicht immer möglich ist, eine grössere Ausbeute gäbe, als das Pressverfahren, und dass leicht Störungen des Betriebes bei demselben eintreten.

Ein combinirtes Macerationsverfahren ist von W a l k h o f f in Vorschlag gebracht worden; nach dieser Methode wird aus dem Rübenbrei die grösste Menge des Saftes durch die Presse ohne Wasserzufuhr gewonnen und die zurückbleibenden Presslinge mit Wasser macerirt, um den Rest des Saftes zu gewinnen.

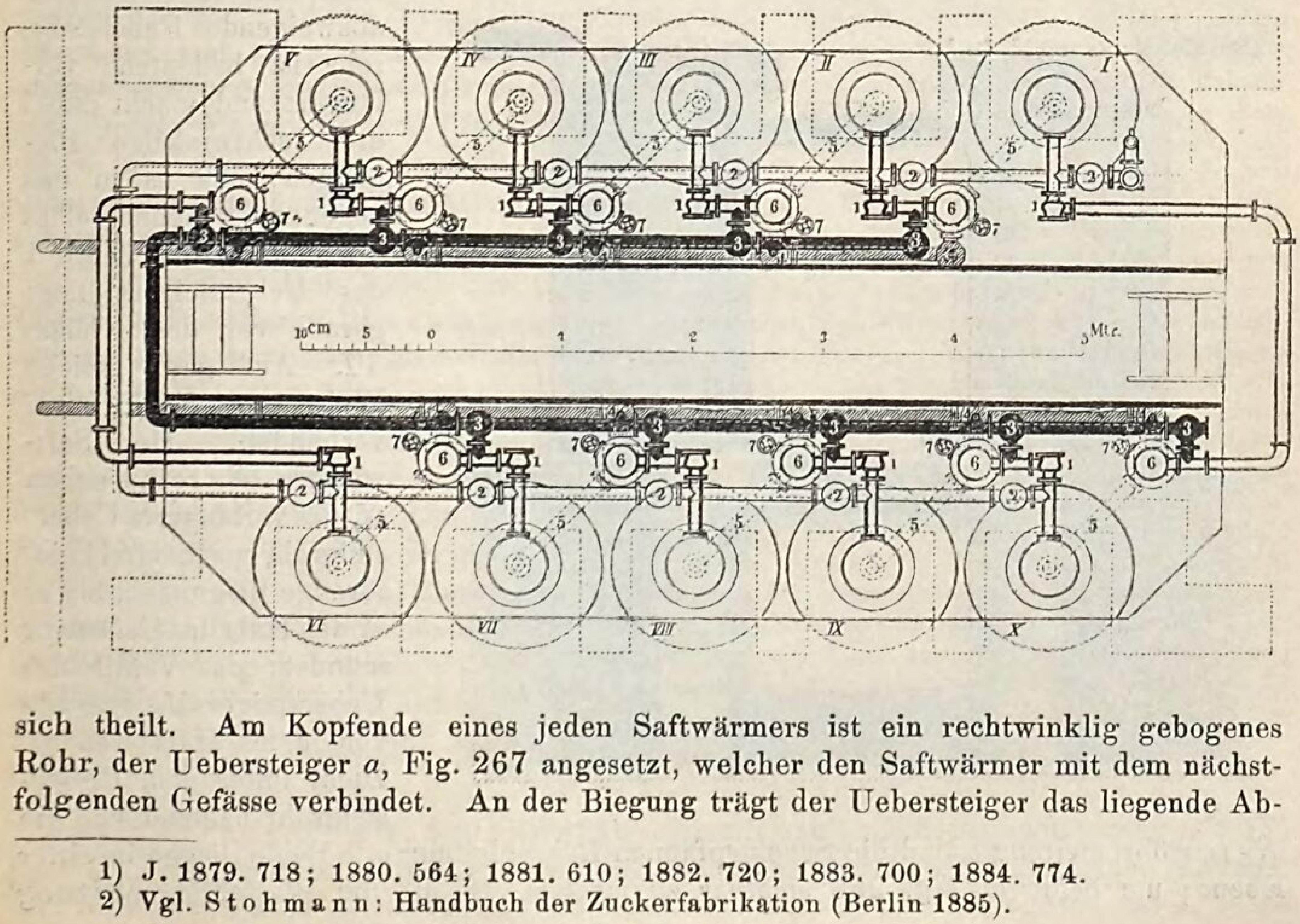
Wie oben bemerkt, kann man den Saftinhalt der Rübenzellen auch erzielen, ohne dass man die Zellen zu zerreissen und die Rübe in Brei zu verwandeln braucht. Die Saftgewinnung geschieht hier durch A u s l a u g e n d e r g r ü n e n S c h n i t z e l (Dialyse oder Diffusion). Aus der S c h ü t z e n b a c h'schen Maceration hat sich das auf Dialyse beruhende D i f f u s i o n s v e r f a h r e n von R o b e r t in Seelowitz (1863)

herausgebildet, welches darin besteht, dass man die grünen Rübenschnitzel von einer Dünne von etwa 1 Millimeter in eisernen, geschlossenen, mit den nöthigen Leitungen versehenen Cylindern mit reinem Wasser von 50⁰ digerirt. Der zuckerhaltige Rübensaft geht durch die Zellenwandung hindurch und mischt sich mit dem Wasser, während das Wasser in die Rübenzelle tritt und ausserdem gewisse Nichtzuckerstoffe colloïdaler Art in den Zellen zurückbleiben. Die erhaltene Flüssigkeit ist mithin eine fast reine Zuckerlösung und kann mit Leichtigkeit von der geringen Menge fremder Stoffe geschieden werden [1]).

Warme Diffusion. Die zur Diffusion dienenden Gefässe sind meist stehende Cylinder von Eisen, unten mit einem flachen, oben mit einem gewölbten Boden versehen, welcher letztere eine weite, dicht verschliessbare Oeffnung zum Einbringen der Rübenschnitzel enthält. Eine Anzahl solcher systematisch verbundener Diffuseure (6 bis selbst 20) bildet eine **Batterie**. Um den Inhalt auf der geeigneten Temperatur von 50⁰ zu erhalten, gibt man jedem Diffuseur ein kupfernes Schlangenrohr, welches auf dem Boden liegend, durch Dampf erhitzt wird oder man schaltet zwischen je zwei Diffusionsgefässe Wärmapparate (Calorisatoren) ein. Die Gefässe sind in der Art mit einander verbunden, dass man den aus dem einen durch ein von unten abgehendes Rohr abfliessenden Saft von oben in das nächstfolgende schaffen, und so dieselbe Flüssigkeit allmählich durch die ganze Batterie treiben kann. Als Triebkraft wirkt der hydrostatische Druck eines etwa 6 bis 9 Meter höher liegenden Wasserbehälters, denn da während der Arbeit sämmtliche Diffuseure, mit Ausnahme desjenigen, welcher entleert und neu beschickt wird und zu dem Ende aus der Batterie ausgeschaltet ist, geschlossen bleiben, so kann sich der durch die hohe Wassersäule bewirkte Druck auf alle Behälter fortpflanzen und so die ganze Flüssigkeit in Bewegung setzen.

Eine **Diffusionsbatterie** mit 10 Gefässen und Saftwärmern (von der Halleschen Maschinenfabrik) zeigt Fig. 265 im Grundriss, Fig. 266 im Längsschnitt und Fig. 267 im Querschnitt [2]). Vom Boden eines jeden Diffuseurs *I* bis *X* geht das Abflussrohr 5 aus und mündet im unteren Theile des Saftwärmers, wo es in die sieben Wärmeröhren

Fig. 265.



sich theilt. Am Kopfende eines jeden Saftwärmers ist ein rechtwinklig gebogenes Rohr, der Uebersteiger *a*, Fig. 267 angesetzt, welcher den Saftwärmer mit dem nächstfolgenden Gefässe verbindet. An der Biegung trägt der Uebersteiger das liegende Ab-

1) J. 1879. 718; 1880. 564; 1881. 610; 1882. 720; 1883. 700; 1884. 774.
2) Vgl. Stohmann: Handbuch der Zuckerfabrikation (Berlin 1885).

sperrventil 1. Die Form des Uebersteigers ergibt sich aus dem Grundriss Fig. 265, sein Eintritt in den Hals der Gefässe aus Fig. 267.

Die Verbindung der sich gegenüberstehenden Gefässe *V* und *VI*, sowie die der Gefässe *X* und *I* ist so hergestellt, dass der Saftwärmer rechts neben dem Gefässe *V*

Fig. 266.

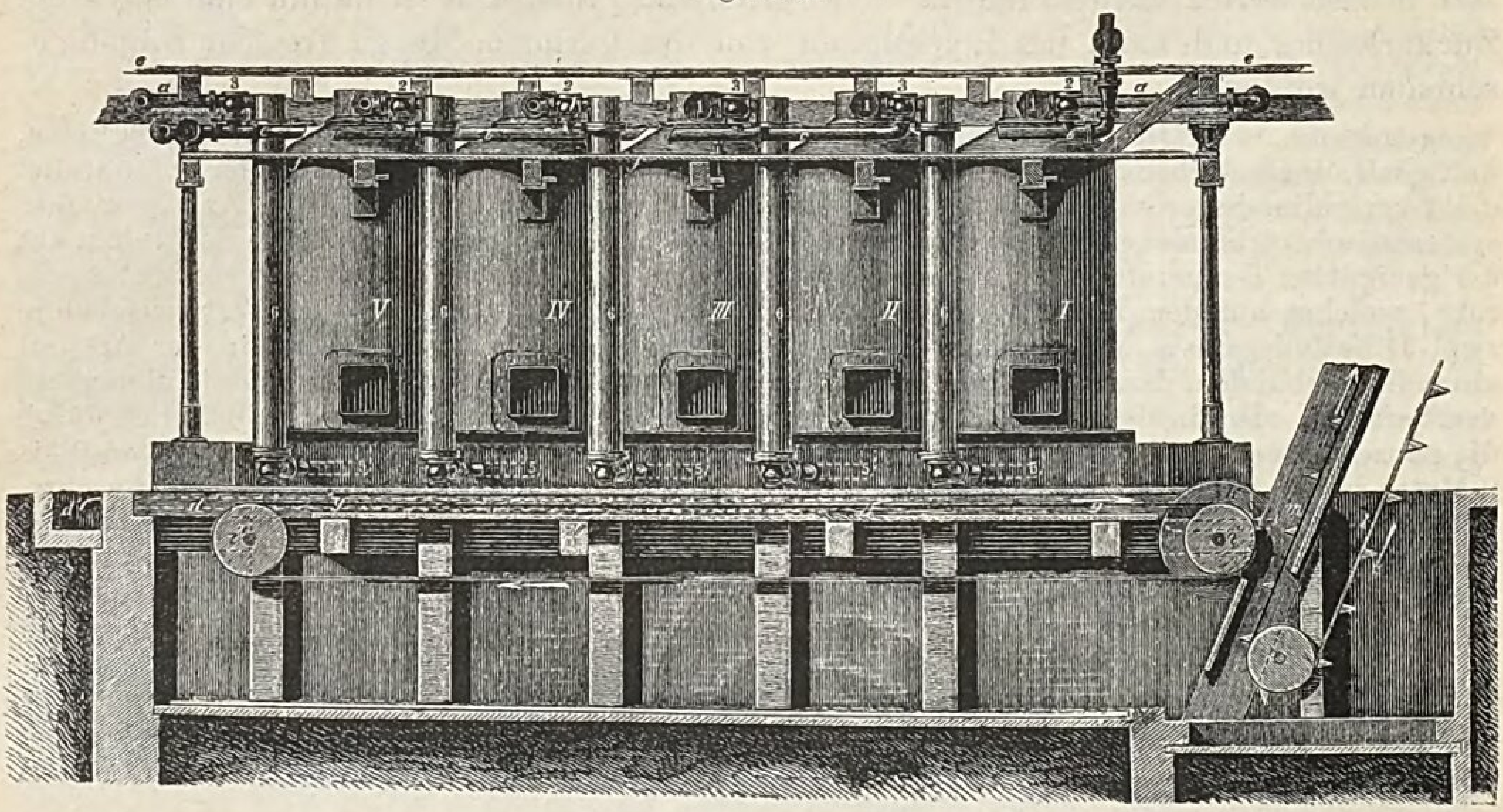
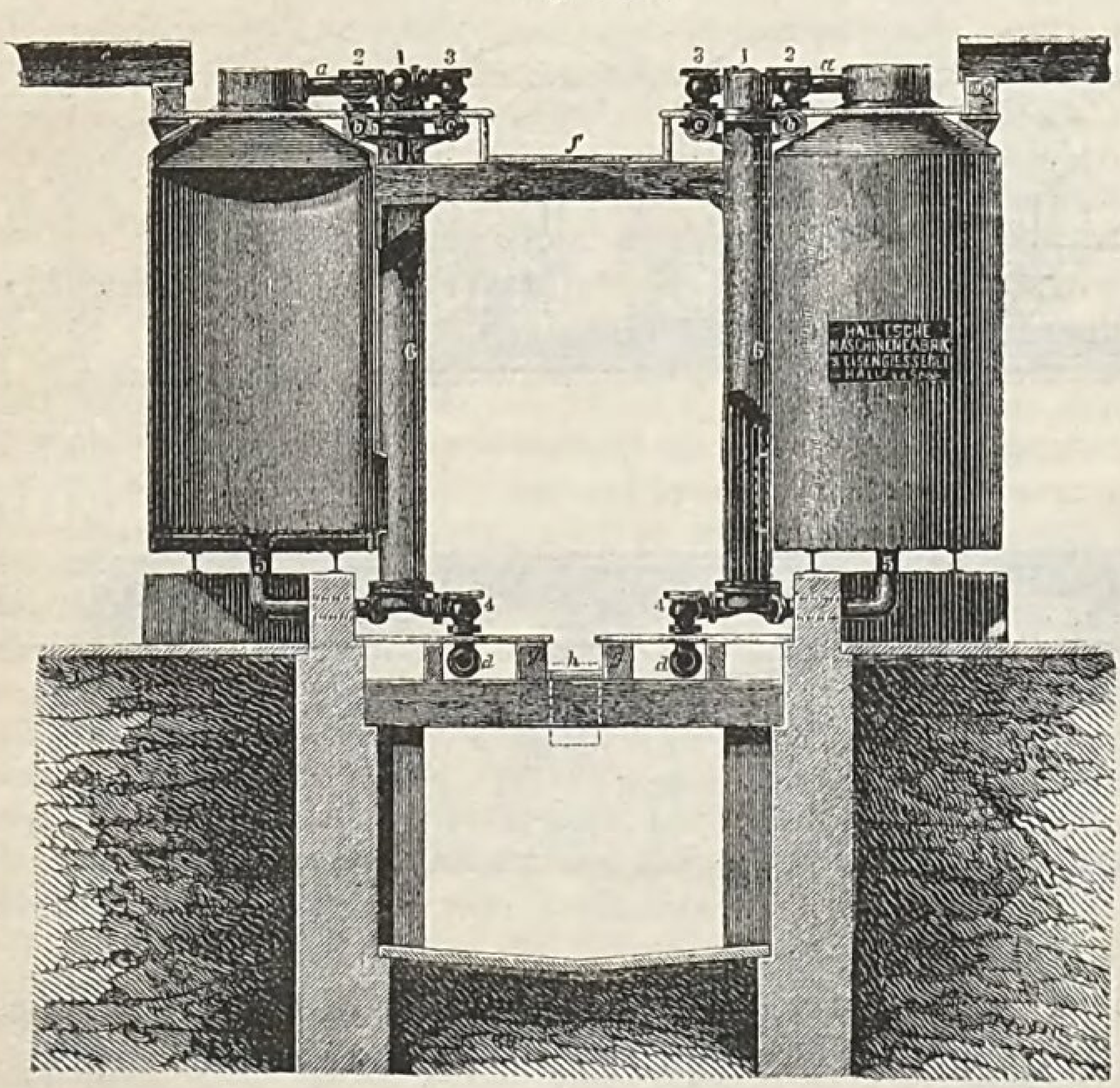


Fig. 267.



steht, das von diesem sich abzweigende Uebersteigrohr ist bedeutend verlängert und macht dabei drei rechtwinklige Biegungen, ehe es in das gegenüberstehende Gefäss *VI* eintritt; das Ventil 1 des Uebersteigers liegt gerade vor dem Gefäss *VI*. Auf ganz gleiche Weise ist Gefäss *X* mit *I* verbunden. Der Saftwärmer steht rechts neben *X*, das verlängerte Uebersteigrohr macht drei knieförmige Biegungen, bis es in den Hals des Gefässes *I* mündet; das Ventil des Uebersteigers liegt gerade vor dem Hals von *I*. Dicht unter dem Uebersteigrohr befindet sich die Wasserröhrenleitung *b* und die Scheidepfannen-Röhrenleitung *c*. Beide liegen in einer Ebene; um beide in Fig. 266 sichtbar zu machen, ist die die Wasserröhrenleitung

verdeckende Scheidepfannen-Röhrenleitung an einzelnen Stellen abgebrochen gezeichnet. Die Wasserröhrenleitung liegt den Diffusionsgefässen zunächst, sie beginnt bei Gefäss *I* und kommt dort von einem hochstehenden Behälter. Sie geht an den Gefässen *I* bis *V* entlang, biegt dann um, geht wieder an den Gefässen *VI* bis *X* entlang und endet am Gefäss *X*.

Die Scheidepfannenleitung nimmt ihren Anfang neben dem Saftwärmer von Gefäss *I*, geht an *I* bis *V* entlang, biegt hier um, geht von Gefäss *VI* bis *X* und ist hier in einem, in der Zeichnung nicht mehr sichtbaren Rohr bis zu den Scheidepfannen, verlängert.

Die Wasserröhrenleitung hat vor jedem Gefäss ein stehendes Ventil 2, durch welches es möglich ist, die Zuleitung zu jedem Gefäss herzustellen und zu unterbrechen. Die Verbindung mit den Gefässen wird dadurch bewirkt, dass ein von der Hauptröhre abgezweigter kurzer Rohrstutzen in den Schenkel des knieförmigen Uebersteigers einmündet, welcher in das Diffusionsgefäss eintritt.

Auf ähnliche Weise ist die Scheidepfannenleitung mit jedem Gefässe verbunden, mit dem Unterschiede jedoch, dass diese mit dem unteren Theile der Gefässe verbunden ist, während die Wasserleitung mit dem oberen Theile der Gefässe in Verbindung steht, weil die Bewegung der Säfte so zu erfolgen hat, dass das Wasser oben eintritt und die Säfte von unten verdrängt, sie durch den nächsten Saftwärmer aufsteigen lässt und sie dann, entweder durch den Uebersteiger dem folgenden Gefässe, oder der Scheidepfanne zuführt. Dies wird dadurch erreicht, dass von dem Uebersteiger, gleich nach seinem Austritt aus dem Saftwärmer, ein kurzes Rohrstück abzweigt, welches mit der, in Fig. 265 schwarz gehaltenen, Scheidepfannenleitung verbunden ist. Dieses Rohrstück wird durch das stehende Ventil 3 geöffnet oder abgesperrt.

Zur Ableitung des Schnitzelwassers dienen die unterhalb an der vorderen Seite der Saftwärmer liegenden beiden Röhrenleitungen *d* in Fig. 265 chraffirt dargestellt, von denen die eine vor den Gefässen *I* bis *V* liegt, bei *I* anfangend und neben *V* in einer offenen Rinne *d'* endigend, die zweite Röhre nimmt ihren Anfang vor Gefäss *X* und endet neben *VI* in derselben Rinne (Fig. 265 und 267); durch kurze Rohrstutzen, die durch die Ventile 4 dicht verschliessbar sind, stehen die Schnitzelwasser-Röhren mit dem unteren Ende der Saftwärmer in Verbindung. Die Heizung der Saftwärmer erfolgt durch in den Mantel derselben oben bei 7 einströmenden Dampf.

Die oberen Mannlöcher der Gefässe sind von einer an beiden Reihen entlang laufenden Plattform *e* leicht zugängig, eine zweite von Querbalken getragene *f* befindet sich zwischen den beiden Reihen der Gefässe, etwas tiefer als *e*, um die Ventile 1, 2, 3 zu erreichen. Eine dritte *g* ist unterhalb der Ventile 4 angebracht.

Von hier werden, durch eine mechanische Vorrichtung, die erschöpften Schnitzel fortgeschafft. Zu diesem Behufe ist in der Mitte eine vertiefte Rinne *h* angebracht, auf deren Boden sich ein denselben bedeckendes endloses Gewebe in der Richtung der beiden Pfeile bewegt. Dasselbe ist um die Spannwalzen *i i'* geschlungen, von denen *i* durch eine seitlich angeordnete Riemenschiebe in Bewegung versetzt wird. Die aus den Mannlöchern herausgezogenen Schnitzel fallen zunächst auf die Plattform *g* und werden in die Rinne *h* gekehrt, wo sie von dem endlosen Gewebe mitgenommen werden und, an der Walze *i* angelangt, auf ein, sich in der Richtung der Pfeile aufwärts bewegendes, Paternosterwerk *l* fallen, um hier, von den kleinen Kästen *m* aufgenommen, weiter befördert zu werden.

Neuerdings geschieht die Zuführung der Schnitzel von der Schnitzelmaschine zu den Diffuseuren ebenfalls selbstthätig durch einen, in einer Rinne laufenden Gurt.

Bei Intriebsetzung einer mit Wärmepfannen versehenen Batterie füllt man Diffuseur Nr. 1, indem man die geeignete Ladung von Rübenschnitzeln durch die obere weite Oeffnung, und sodann heisses Wasser von 66° aus der Wärmepfanne von unten hinein lässt. Für jeden Kubikmeter Raum werden 450 Kilogrm. Schnitzel und 550 Kilogrm. Wasser angenommen. Das Ganze, dessen Temperatur nun auf etwa 45° abgekühlt ist, bleibt nun 20 Minuten stehen und der Diffusion überlassen. Nachdem der Diffuseur fest verschlossen worden, öffnet man das zur Wärmpfanne führende Steigrohr und zugleich die Verbindung mit der Wasserleitung und drückt so durch hydrostatischen Druck den Saft in die Wärmpfanne, wogegen sich der Diffuseur mit kaltem Wasser aus der Wasserleitung füllt, das jedoch durch Berührung mit den warmen Schnitzeln sich etwas erwärmt. Während sich nun der Saft in der Wärmpfanne wieder auf 66° erwärmt, hat man den Diffuseur Nr. 2 mit Schnitzeln gefüllt. Man lässt den Saft aus der Wärmpfanne hinzu und damit wieder 20 Minuten lang ziehen. Hierauf öffnet man wieder die Wasserleitung nach Nr. 1 und drückt dadurch den in Nr. 2 enthaltenen Saft in die Wärmpfanne, wogegen sich Nr. 2 mit dem Safte Nr. 1, diese aber sich mit frischem Wasser füllt. Nunmehr kommt der Diffuseur Nr. 3 an die Reihe, der, mit frischen Schnitzeln gefüllt, nun mit dem Wärmsaft aus der Wärmpfanne gefüllt und damit wiederum 20 Minuten lang in Diffusion gelassen wird.

Der durch dreimalige Berührung mit frischen Schnitzeln verstärkte Saft besitzt hinreichende Concentration, um von der Diffusionsbatterie abgelassen, und zum Behufe der weiteren Verarbeitung der Scheidepfanne übergeben zu werden. Man öffnet zu dem Ende das von Nr. 3 nach der Scheidepfanne führende Rohr, sowie die Uebersteigrohre von 2 nach 3 und von 1 nach 2 und das Wasserleitungsrohr nach 1, wodurch der hydrostatische Druck hergestellt, der Dicksaft von 3 in die Scheidepfanne, der Dünnsaft von 2 nach 3 und jener von 1 nach 2 gedrückt, 1 dagegen wieder mit frischem Wasser gefüllt wird. Hat sich dieser Wechsel vollzogen, so schliesst man die Verbindung von 3 mit der Scheidepfanne, öffnet dagegen jene nach der Wärmpfanne, und drückt somit den Inhalt von 3, der zwar schon warm aber doch noch nicht warm genug ist, in die Wärmpfanne, um ihn auf 66° zu bringen, jenen von 2 nach 3, jenen von 1 nach 2 und füllt Nr. 1 mit frischem Wasser. Nach genügender Erwärmung kommt nun der Dünnsaft von der Wärmpfanne auf den mit Schnitzeln gefüllten Diffuseur 4, worauf eine 20 Minuten lange Ruhe in allen Gefässen erfolgt. Der nunmehr in Nr. 4 gebildete Dicksaft wird durch Oeffnen der Wasserleitung, wobei der Saft von 3 nach 4, jener von 2 nach 3 und jener von 1 nach 2 gedrückt wird, auf die Scheidepfanne gebracht und sobald dies erfolgt ist, der jetzt in Nr. 4 enthaltene Dünnsaft in die Wärmpfanne, jener von 3 in 4, von 2 in 3 und von 1 in 2 gedrückt, wobei sich 1 wieder mit frischem Wasser füllt. Nach diesem Vorgange kommt der Diffuseur 5 an die Reihe, und sofort, so dass jedesmal der zuletzt mit frischen Schnitzeln in Diffusion gewesene Saft in die Scheidepfanne gedrückt wird, wobei zugleich die Säfte sämmtlicher Diffuseure um eine Nummer fortrücken. Wenn nun nach 20 Minuten die Wasserleitung nach 1 wieder geöffnet wird, rücken abermals die Inhalte sämmtlicher Diffuseure um eine Nummer fort. Man ersieht hieraus, dass bei jedem neu in den Betrieb eintretenden Diffuseur zweimaliges Fortrücken der Säfte in allen vorhergehenden stattfindet, dass mithin, wenn der vorletzte, Nr. 9, seinen Dicksaft an die Scheidepfanne, und sodann seinen Dünnsaft an die Wärmpfanne abgegeben hat, die in Nr. 1 enthaltenen Schnitzel 18mal mit frischem Wasser in Berührung gekommen, und zwar 10mal 20 Minuten lang damit in Diffusion gewesen sind. Nimmt man die Zeitdauer des jedesmaligen Anwärmens der Säfte in der Wärmpfanne zu 5 Minuten und ebenso viel Zeit zum Ein- und Abfliessen an, so bedingt jeder neu hinzukommende Diffuseur eine Zeitdauer von 20 + 10 Minuten, also eine halbe Stunde; die ganze Batterie mithin 4,5 Stunden, während welcher Zeit die Schnitzel in Nr. 1 mit zwanzigmal wechselndem Wasser in Berührung sind und so zur Beendigung der Diffusion oder Osmose, also zur Abgabe ihres Zuckergehaltes hinreichende Zeit finden.

Nachdem in der angegebenen Weise die ersten 9 Diffuseure der Batterie in Gang gesetzt worden, wird nun Nr. 1 durch Abschluss der Hähne ausser Verbindung mit der Batterie gebracht, um, nachdem das in ihm vorhandene Wasser abgelassen worden, seines erschöpften Inhaltes entledigt und dafür mit frischen Schnitzeln gefüllt zu werden, während gleichzeitig die Wasserleitung mit Nr. 2 in Verbindung gesetzt wird. Diese Entleerung und Wiederfüllung von Nr. 1 findet also statt, während Nr. 10 in Betrieb kommt, und man ersieht somit, dass von den 10 Diffuseuren zur Zeit immer nur 9 gleichzeitig arbeiten, während der 10. zum Zweck der Entleerung und Füllung ausgeschaltet ist. Nachdem der Saft aus Nr. 10 in die Scheidepfanne abgelassen, und der jetzt in demselben Diffuseur vorhandene, noch nicht ganz concentrirte Saft auf die Wärmpfanne gedrückt und erwärmt worden, lässt man ihn auf die frische Füllung in Nr. 1 fliessen, um hier 20 Minuten lang mit derselben in Diffusion zu bleiben. Während dieser Zeit wird Nr. 2 von der Wasserleitung getrennt, entleert und mit neuen Schnitzeln gefüllt, wogegen nun die Wasserleitung mit Nr. 3 in Verbindung gesetzt wird. In dieser Weise setzt sich der Turnus regelmässig fort. Nachdem also der Saft durch neun Gefässe seinen Weg genommen und

sich mehr und mehr verstärkt hat, gelangt er zuletzt, in der Wärmpfanne auf 66° angewärmt, in den frisch geladenen folgenden Diffuseur, bleibt hier 20 Minuten lang mit den frischen Schnitzeln in Berührung und wird als Dicksaft mittels des aus dem vorhergehenden Diffuseur eingedrückten Saftes zur Scheidung abgezogen, worauf der noch warme Inhalt dieses selben Diffuseurs nach dem Anwärmen auf den folgenden Diffuseur kommt u. s. w.

Die Arbeit mit den Saftwärmern (S. 558) ist natürlich viel einfacher und sicherer, als die mit Wärmpfannen (vgl. J. 1881. 610).

Diffusionsapparate, in denen die Schnitzel ununterbrochen dem Wasser bez. Saft entgegengeführt werden, haben bis jetzt noch keinen Beifall gefunden (vgl. J. 1880. 564; 1881. 610).

Als Vorzüge des Diffusionsverfahrens sind folgende anzuführen: 1) Gewinnung eines reineren, gut zu verarbeitenden Saftes; 2) Gewinnung eines besseren, nahrhafteren Viehfutters, wie folgende Analysen frischer und getrockneter Diffusionsrückstände zeigen:

	Frisch			Trockensubstanz		
	Maxim. Proc.	Minim. Proc.	Mittel Proc.	Maxim. Proc.	Minim. Proc.	Mittel Proc.
Wasser	93,01	85,59	89,77	—	—	—
Trockensubstanz	14,41	6,99	10,23	—	—	—
Asche	0,70	0,31	0,58	7,60	4,42	5,67
Fett	0,07	0,03	0,05	0,87	0,39	0,49
Rohfaser	3,25	1,73	2,39	26,33	19,90	23,36
Rohproteïn	1,26	0,63	0,89	9,92	7,77	8,70
Stickstofffr. Extractst. . . .	8,94	4,27	6,32	64,42	58,10	61,78

3) die Diffusion gestattet eine vollständigere Extraction des Zuckers als irgend eine der anderen Saftgewinnungsarten; 4) bedeutende Ersparniss an Maschinenkraft, mithin an Kohlen; 5) Umgehung der Presstücher und der mit ihrer Instandhaltung verbundenen vielfachen Uebelstände; 6) Ersparniss an Arbeitern, besonders dem Pressverfahren gegenüber; 7) Gewinnung eines concentrirteren Saftes, da sich der Saft der Rübe durch zugeführtes Wasser nur um 25 Proc. vermehrt, während bei dem Pressverfahren, zweimaliges Pressen vorausgesetzt, beim ersten Reiben 20 Proc., beim zweiten Reiben der Kuchen noch weitere 12 Proc., in Summe also 32 Proc. Wasser vom Gewicht der Rüben zugeführt werden; beim Centrifugiren endlich wohl 50 Proc. Deckwasser hinzukommen. 8) Bedeutende Ersparung an Anlagekosten.

Vergleicht man die verschiedenen Saftgewinnungsverfahren in Bezug auf Betriebskraft, Arbeitspersonal, Reinlichkeit, Zuckerverlust u. s. w., so gebührt dem Diffusionsverfahren unbedingt der Vorzug und in der That findet dasselbe mit Recht eine immer grössere Verbreitung. Es hat in Frankreich und Belgien noch wenig Eingang gefunden, ist dagegen in Deutschland und Oesterreich-Ungarn ein ausserordentlich verbreitetes (J. 1885. Art. Zucker).

Entfaserung des Saftes.

Entfaserung oder Entpülpung des Saftes. Möge der Rübensaft durch Pressen des Breies oder durch Schleudern oder endlich durch Maceration gewonnen worden sein, so ist aller Saft, selbstverständlich mit Ausnahme des durch Diffusion erhaltenen, mit Fasern oder vielmehr mit Mark mehr oder weniger beladen, welche entfernt werden müssen. Die Intercellularsubstanz hat nämlich die Eigenschaft, in alkalischen Flüssigkeiten zu quellen und endlich in dem Safte als Arabinsäure (früher Metapectinsäure genannt) oder Rübengummi sich zu lösen, während das Protoplasma unter Wasseraufnahme eine Quellung erleidet und unter Umständen gallertartige Massen (Froschlaich) bildet, welche beim Betriebe Verstopfungen von Röhrenleitungen und andere Störungen veranlassen können. Zum Entfasern sind verschiedene Vorrichtungen im Gebrauch; sie bestehen sämmtlich aus Sieben mit Einrichtungen zur mehr oder weniger wirksamen Reinhaltung der Siebfläche.

Scheidung des Saftes.

Die Scheidung (oder Läuterung) des Saftes. Der durch Auspressen oder durch Ausschleudern, durch Maceration oder endlich durch Diffusion aus dem Brei gewonnene Rübensaft färbt sich an der Luft tintenartig und es scheidet sich ein schwarzer flockiger Niederschlag aus. Je mehr freie Säure der Saft enthielt, desto weniger leicht tritt die Färbung ein. Der Saft ist nicht nur eine Lösung von Zucker, sondern eine Lösung sämmtlicher löslicher Bestandtheile der Rübe, von welchen die stickstoffhaltigen Substanzen und die mineralischen Bestandtheile zu be-

achten sind. Besonders die ersteren sind es, welche unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft in Fermente übergehen und den Zucker in Milchsäure u. dgl. überführen. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, den gelösten Zucker von allen diesen Verunreinigungen zu befreien. Man sucht zuvörderst nur diejenigen zu entfernen, welche der Herstellung von reinem Zucker am meisten hinderlich sind oder durch welche er seine Krystallisationsfähigkeit einbüssen würde. Die angebrachte Abscheidung dieser schädlichen Stoffe ist die Aufgabe der Läuterung.

Das ältere Verfahren der Scheidung ist folgendes: Zuerst wird der Saft in der Scheidepfanne möglichst rasch und gleichmässig erhitzt, damit die im Safte vorhandene freie Säure keinen nachtheiligen Einfluss auf den Zucker ausübe und die Eiweisssubstanzen coaguliren. Das Erhitzen geschieht am zweckmässigsten in kupfernen Läuterungs- und Defäcationskesseln mit doppeltem Boden. Sobald durch Erhitzen des Saftes die Coagulation erfolgt ist, was gewöhnlich bei 85° geschieht, wird verdünnte Kalkmilch zugesetzt und innig mit dem Safte gemischt. Der Kalk sättigt die in dem Safte enthaltenen freien Säuren, dann scheidet er die stickstoffhaltigen Substanzen aus, welche so leicht zum Verderben des Saftes beitragen können, oder zersetzt dieselben unter Ammoniakentwickelung. Der Kalk verbindet sich endlich mit einem Theile des Zuckers zu Zuckerkalk (Calciumsaccharat). Von den durch den Kalkzusatz frei gemachten Basen werden Eisenoxydul und Magnesia gefällt, während Kali und Natron frei gemacht werden. Damit der Kalk hinlänglich wirken könne, wird, nach dessen Zusatze, die Temperatur durch Einlassen von Dampf erhöht. Die Menge des zuzusetzenden Kalkes ist von der Beschaffenheit der Rüben abhängig. In der Regel setzt man auf 100 Liter Saft etwa 1 Kilogrm. Kalk zu. Die in Form eines Schlammes (Scheideschlamm) ausgeschiedenen unlöslichen Verbindungen des Kalkes werden von dem übrigen Zuckersaft (geschiedener Saft) getrennt. Diese Trennung wird gegenwärtig allgemein mittels der Filterpressen (Pressfilter, Fachfilter) bewirkt, deren Einführung in die Zuckerfabrikation als ein bedeutender Fortschritt bezeichnet werden muss.

Entkalken oder Saturiren des Saftes durch Kohlensäure.

Der geschiedene Saft enthält ausser freiem Zucker Calciumsaccharat, freies Kali und Natron, etwas Ammoniak, stickstoffhaltige, organische Substanzen wie Betaïn, deren Zersetzung durch die vorhandenen freien Alkalien beim weiteren Eindampfen sich durch Ammoniakentwickelung zu erkennen gibt, organische Säuren, namentlich Asparaginsäure, endlich Alkalisalze wie Kaliumsulfat und Kaliumnitrat. Die fernere Behandlung des geschiedenen Saftes bezweckt nun die möglichste Entfernung dieser fremden Stoffe aus dem Safte, namentlich die Zersetzung des Zuckerkalkes. Zu diesem Zwecke wird er mit Kohlensäure behandelt, um den bei der Scheidung zugesetzten Kalk als unlösliches Calciumcarbonat zu entfernen. Die Kohlensäure wurde zuerst 1811 von Barruel in Paris und später von Kuhlmann in Lille empfohlen, von Schatten und Michaelis aber im Grossen zum Entkalken (Saturiren, Carbonatation) des geläuterten Saftes angewendet. Der letztere erzeugt die Kohlensäure aus mit Wasser angerührter Schlämmkreide und Schwefelsäure, der erstere durch Verbrennen von Holzkohle oder von Gaskoks. Jetzt saugt man wohl überall die Kohlensäure aus dem mit Koks gefeuerten Kalkofen, welcher den zur Scheidung erforderlichen Kalk liefert.

Früher bediente man sich zum Zersetzen des Zuckerkalkes der Kleeberger'schen Pfanne (Fig. 268). Die Kohlensäure wird, nachdem sie mittels einer Lösung von kohlensaurem Natrium und dann mit reinem Wasser gewaschen worden ist, durch das Rohr *m* in den Kasten *B* geleitet, welcher mit dem heissen Safte angefüllt ist. Das Rohr *m* spaltet sich in zwei engere auseinandergehende Röhren, wodurch das Kohlensäuregas besser zertheilt und der Saft besser bewegt wird. Das nicht absorbirte Gas, zum kleinen Theil aus Kohlensäure, zum grösseren aus Stickstoff bestehend, sammelt sich in *B* über dem Safte an und drängt denselben durch die Oeffnungen *P* in den oberen Raum *A*. Wenn dergestalt der Saft in *B* bis unter Oeffnung *P* gesunken ist, so geht das in *B* angesammelte Gas durch die Oeffnungen nach *A* und nochmals durch den Saft, wo die Kohlensäure vollends absorbirt wird. Die nicht absorbirten Gase entweichen durch *n*. Nach beendigter Einwirkung des Kohlensäuregases schliesst man den Kohlensäurehahn *o* und lässt dann durch *k* den Saft in einen Behälter fliessen, in welchem sich das Calciumcarbonat absetzt. Der klare Saft wird dann zur weiteren Bearbeitung abgelassen. Zur Reinigung des Entkalkungsapparates, namentlich zur Entfernung des abgeschiedenen

Calciumcarbonates dient die Oeffnung *e*. Der zu entkalkende Saft tritt durch das Rohr *s* und die Rinne *t* in den Apparat. Der abgeschiedene Schlamm (Saturationsschlamm) wird in gleicher Weise wie der Scheideschlamm in der Filterpresse von der beigemengten Zuckerlösung getrennt.

In neuerer Zeit[1]) verwendet man meist cylindrische Gefässe, in welchen die Kohlensäure durch am Boden liegende Siebrohre tritt. Damit die Kohlensäure möglichst ausgenutzt wird, setzt man Rührer oder auch Siebböden u. dgl. ein. O. Licht befestigt zur möglichst völligen

Fig. 268.

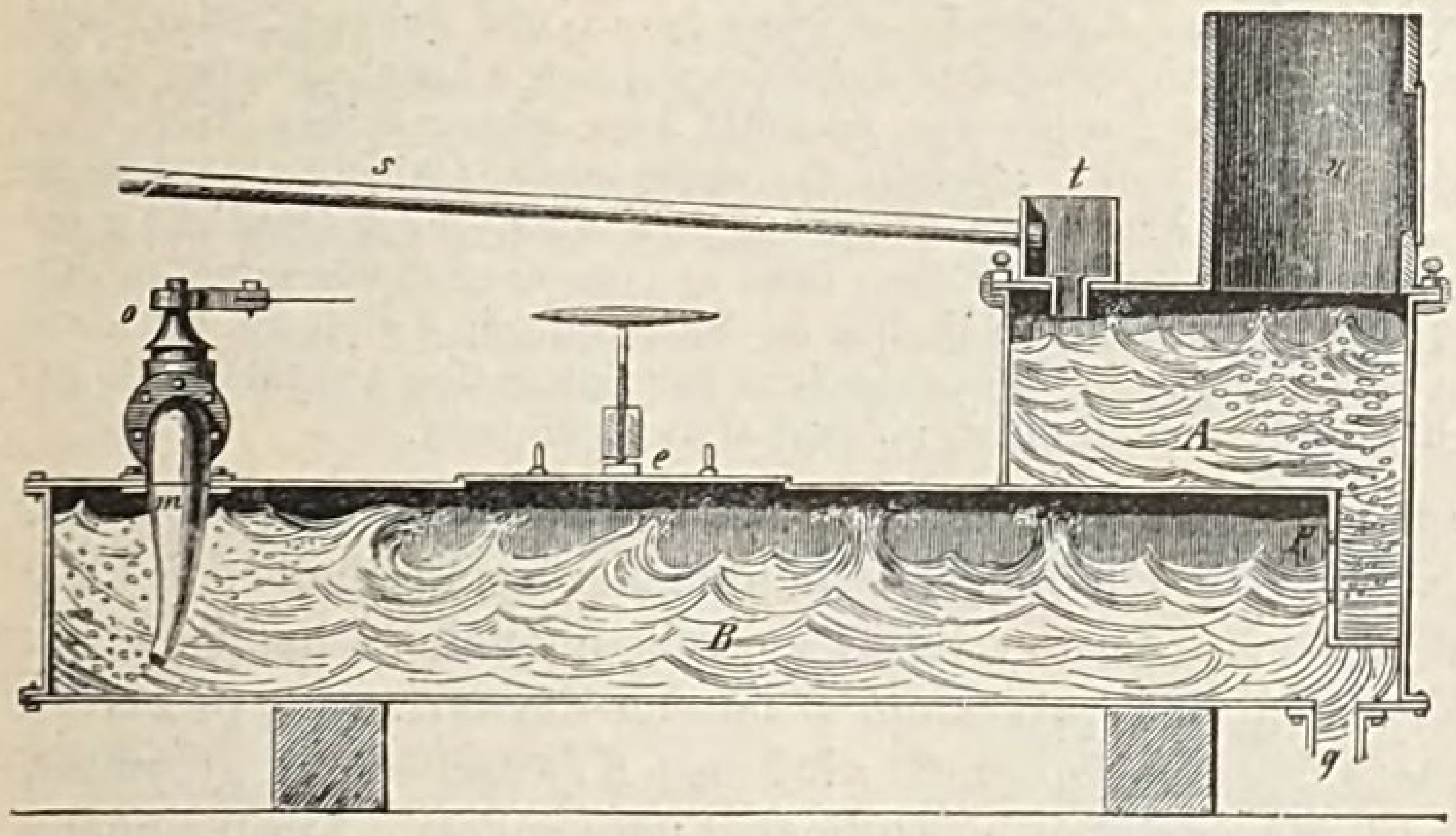
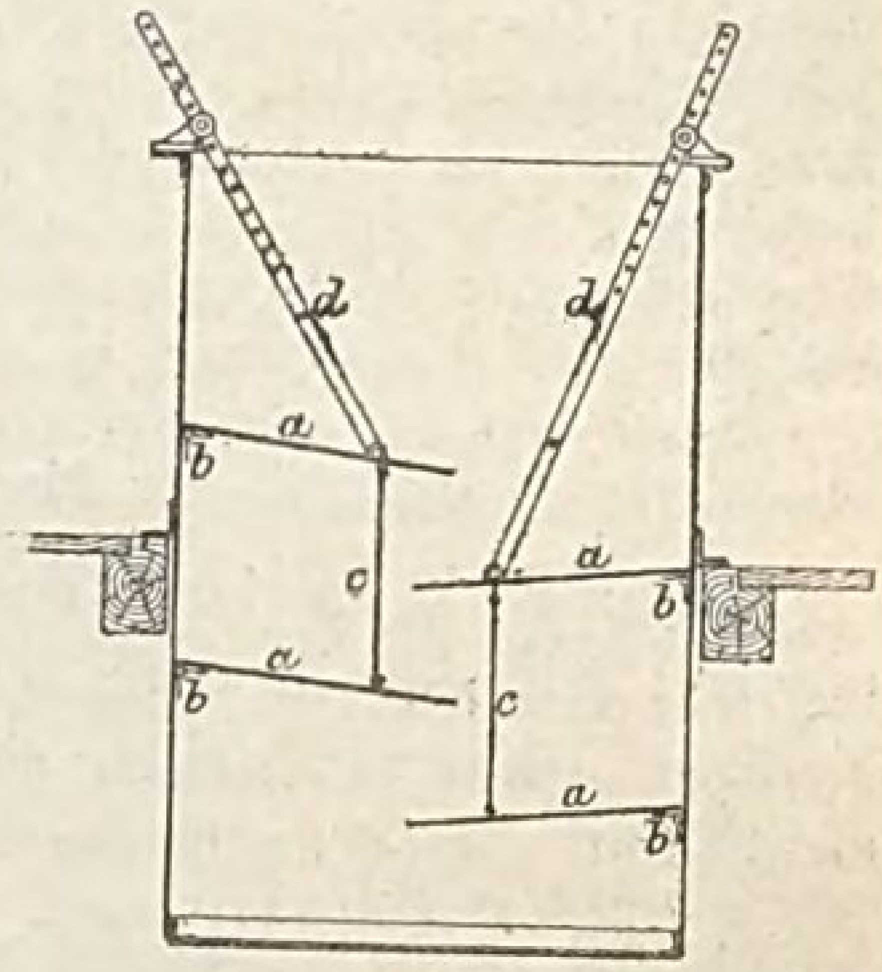


Fig. 269.



Lösung von Kohlensäure (oder Schwefligsäure) z. B. in den die Lösungen enthaltenden Gefässen bei *b* (Fig. 269) bewegliche Siebe oder Gefässe *a* von Metall, Holz oder Faserstoffen, welche mit Verbindungen *c* und Führungsstangen *d* versehen werden, so dass man die Neigung der Widerstände *a* beliebig verändern kann.

Andere Mittel zum Entkalken des geläuterten Rübensaftes. Anstatt der Kohlensäure hat man zum Entkalken des geläuterten Rübensaftes eine grosse Anzahl von Mitteln vorgeschlagen, die zum grössten Theile in der Anwendung solcher Säuren oder Substanzen bestehen, welche mit dem Kalk des Zuckerkalkes unlösliche Verbindungen eingehen, ohne jedoch dabei den Zucker zu verändern. Die Oxalsäure würde zum Entkalken sehr passend sein, da das Calciumoxalat in der Zuckerlösung unlöslich ist; sie ist jedoch für jetzt noch viel zu theuer, der Niederschlag hat auch das Unangenehme, dass er äusserst fein ist und sich deshalb nur sehr langsam absetzt und ein Filtriren durch Beutelfilter nöthig macht. Auch die Phosphorsäure wurde zum Entkalken und zum Neutralisiren des alkalisch reagirenden Saftes angewendet. Das Calciumphosphat scheidet sich in Flocken aus und kann leicht durch Filtriren durch eine dünne Schicht gekörnter Kohle getrennt werden. Neuerdings hat die Phosphorsäure erneute und ausgedehntere Anwendung gefunden. Scheibler wies zuerst nach, dass die mit (organische) „Nichtzucker" bezeichneten Bestandtheile des Rübensaftes, deren Gegenwart die völlige Abscheidung des Zuckers im Fabrikationsbetriebe verhindert, durch Zusatz von Phosphorsäure gefällt oder doch in der nachherigen Fällung mit Kalk mitgerissen werden. Die Ausbeute an Zucker ist also bei Zuhülfenahme von Phosphorsäure eine grössere, als wenn diese Säure nicht zur Mitanwendung gelangte. Die Niederschläge sind ein werthvolles Düngematerial. Nach Hulwa findet in schlesischen Fabriken die Anwendung der Phosphorsäure fast allgemein statt. Die Abscheidung durch Phosphorsäure betrifft besonders die stickstofffreien organischen Substanzen, Pektin-, Gummi-, Schleimstoffe. Ein Hinderniss für die ausgedehntere Anwendung der Phosphorsäure scheint bis jetzt die Praxis darin gefunden zu haben, dass die Phosphorsäure nicht rein und wohlfeil genug in den Handel gelangte. Ein irgendwie erheblicher Gehalt an freier Schwefelsäure wie an gebundener Phosphorsäure ist zu vermeiden. Auch Wasserglas, Magnesia, Thonerde u. dgl. sind empfohlen. Oelsäure und Stearinsäure sind gleichfalls vorgeschlagen worden, welche mit einer Zuckerkalklösung zusammengeschüttelt, schon in der Kälte derselben den Kalk vollständig entziehen. Ebenso das Kieselsäurehydrat und das Caseïn. Acar setzt zu dem geläuterten Safte Pektinsäure, welche mit dem Kalke zu unlöslichem Calciumpectat zusammentritt. Seitdem Magnesiumsulfat aus dem Stassfurter Kieserit äusserst wohlfeil dargestellt wird, hat man es gleich-

1) J. 1881. 620; 1882. 725; 1883. 704; 1884. 704.

falls zum Entkalken und Klären des Zuckersaftes mit einigem Erfolg angewendet. Die Magnesia nimmt bei ihrer Abscheidung einen Theil der verunreinigenden und färbenden Substanzen des Saftes mit.

Grössere Verbreitung hat die Schwefligsäure gefunden. Bereits im Jahre 1810 empfahl Proust, das Calciumsulfit gegen die schnell eintretende Gährung des Zuckerrohrsaftes anzuwenden; 1829 erhielt Dubrunfaut ein Patent auf die Behandlung des Rübensaftes mit Schwefligsäure vor der Läuterung mit Kalk. 1849 hat Melsens in Brüssel diesen Gegenstand wieder aufgegriffen und die Anwendung von zweifach schwefligsaurem Kalk empfohlen. Bei 100° scheidet der zweifache schwefligsaure Kalk die meisten Proteïnsubstanzen aus ihren Lösungen ab; er wirkt nicht allein gährungswidrig, sondern demnächst auch als kräftiges Läuterungsmittel. Die in den Rüben fertig gebildet vorkommenden Farbstoffe werden durch die Schwefligsäure nur maskirt, aber nicht zerstört; sie widersetzt sich dagegen der Färbung des Rübensaftes durch die Luft vollkommen und bleibend. Melsens glaubte dass man bei Anwendung seines Mittels bei der Gewinnung des Zuckers aus Zuckerrohr von der Gefahr der eintretenden Gährung nicht mehr bedrängt, die Pfannenfeuerung durch eine Art Sonnengradirung, ja selbst durch Gradirung auf wirklichen Gradirhäusern ersetzen könne. Bei den Rüben fand er grössere Schwierigkeiten, besonders weil die übeln Folgen ihres beträchtlichen Gehaltes an Salzen durch Calciumsulfit nicht zu heben sind. Neuerdings verwendet man die Schwefligsäure zur Saturation des mit Kalk geschiedenen Saftes, mit der Absicht, die Knochenkohlefilter ersparen zu können.

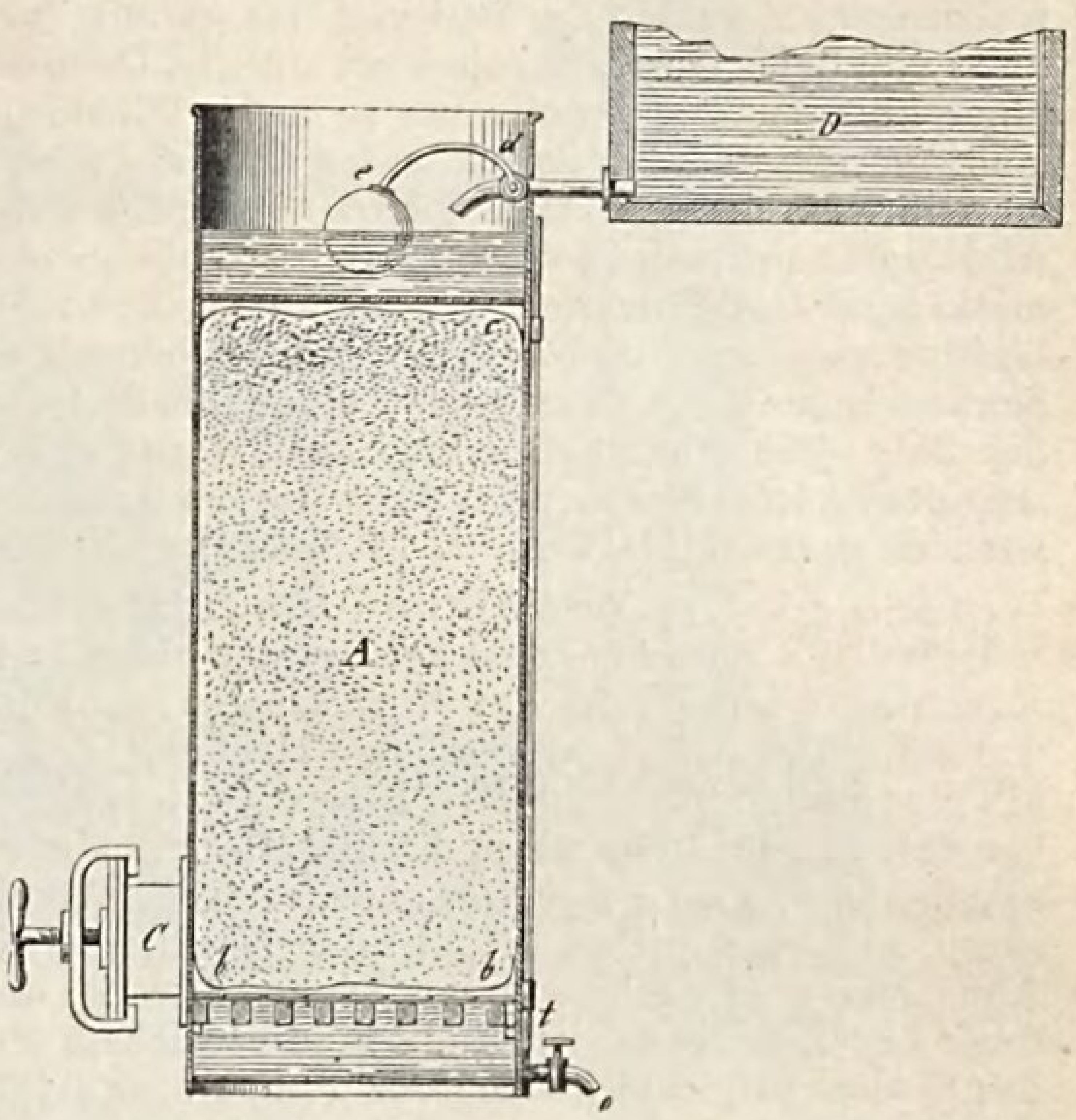
Die Filtration durch Knochenkohle. Der Zweck der Filtration ist, einen Theil der in dem saturirten Saft gebliebenen Nichtzuckerbestandtheile, die der Concentration hinderlich sind und das Auskrystallisiren reinen Zuckers hemmen, zu entfernen. Die nach der Scheidung und Saturation erhaltene Zuckerlösung (5 bis 12 Proc., im Mittel 10 Proc. Saccharose enthaltend) wird zur Krystallisation gebracht, indem man den Scheidesaft durch Verdampfen in Füllmasse verwandelt. Vorher unterliegt aber der saturirte Scheidesaft, welcher Dünnsaft genannt wird, einer Filtration. Nachdem Lowitz an der Holzkohle die Eigenschaft entdeckt hatte, entfärbend zu wirken, wurde die Kohle zuerst i. J. 1798 zur Entfärbung der Melassen in den Zuckerraffinerien benutzt. Später wurde nachgewiesen, dass das Entfärbungsvermögen (Knochenkohle), das der Holzkohle weit übertreffe. In die Rübenzuckerfabrikation wurde die Knochenkohle 1812 von Derosne eingeführt. Später entdeckte Schatten, dass die Thierkohle nicht nur entfärbend, sondern auch entkalkend und entsalzend auf den Saft wirke. Darauf gründet sich die überaus wichtige Rolle, welche die Knochenkohle in der heutigen Zuckerfabrikation spielt. Lange Zeit wendete man sie nur als feines Pulver an, später und jetzt durchgängig im gekörnten Zustande. Nach der älteren Methode erhitzte man den Kohlenstaub mit dem abgedampften Safte und entfernte ihn daraus wieder durch einen Zusatz von Blut, wie dies noch jetzt bei dem Raffiniren des Rohrzuckers theilweise gebräuchlich ist.

Dumont's Filter. Charmes brachte i. J. 1822 die Knochenkohle in die Filter und verband die Entfärbung mit der Filtration. Diese Versuche blieben unbeachtet, bis Dumont 1828 die für die Zuckerindustrie so wichtige Entdeckung machte, dass die Wirksamkeit der Knochenkohle bedeutend vermehrt wurde, wenn man sie im gekörnten Zustande und in dicken Schichten anwende. Er entfernte von der Kohle allen Staub, so dass nur noch grob gepulverte Kohle zurückblieb; er construirte dann ein Filter — das Dumont'sche Filter — in welchem die gekörnte Kohle sich gänzlich in die Flüssigkeit eingetaucht fand. Diese Art der Anwendung der Kohle gestattete es, nach dem Gebrauche die aufgenommenen Stoffe durch das sogenannte Wiederbeleben wieder daraus zu entfernen, wodurch die Kohle auf's Neue brauchbar wird (siehe Knochenkohle). Nur durch diesen Umstand ist es möglich geworden, die Knochenkohle in den Zuckerfabriken in der erforderlichen Menge und mit Vortheil anzuwenden.

Fig. 270 zeigt den Durchschnitt des Dumont'schen Filters. Das eigentliche Filter besteht aus einem hohlen Gefässe *A l* mit einem Siebboden *b*, über welchem die gekörnte Kohle aufgeschichtet wird. Oberhalb und unten seitwärts bei *C* sind dicht zu verschliessende Oeffnungen zum Eintragen und Entleeren der Kohle vorhanden. Auf die Kohle wird ein feuchtes Tuch ge-

breitet und ein kupferner Siebboden *c* gelegt. Gewöhnlich werden mehrere Filter von einem Vorrathsbehälter *D* aus mit Saft gespeist. Mit Hülfe des Hahnes *d* wird der Saft in die Filter *A* gebracht. Damit er darin gleich hoch stehe und unter gleichem Drucke hindurchgehe, ist mit dem Ausflussrohr ein Hahn mit Schwimmer *e* verbunden. Der durch die Kohle gehende Saft kann in die untere Abtheilung des Filters nicht gelangen, ohne die darin befindliche Luft auszutreiben, welcher letzteren ein Ausweg durch das zu diesem Behufe angebrachte Steigrohr *t* angewiesen ist. Nachdem die Kohle in ihrer Wirkung erschöpft ist, süsst man die Filter mit kochendem Wasser aus, um allen Zucker daraus zu gewinnen. Jetzt hat man statt dessen 4 bis 6 Meter hohe, geschlossene Eisencylinder, welche mit Knochenkohle gefüllt werden.

Fig. 270.



Wie bereits bemerkt, hat man neuerdings mehrfach Schwefligsäure zur Saturation verwendet um statt Knochenkohlefilter irgend eine mechanische Filtration (Rinnenfilter, Filterpressen, Kies u. dergl.) verwenden zu können[1]). Vollständig ersetzen kann man die Knochenkohle dadurch nicht. Wohl aber hat sich gezeigt, dass gutartige Säfte bei sorgfältiger Scheidung und Saturation — ob mit Schwefligsäure oder Kohlensäure scheint keinen wesentlichen Einfluss zu haben — allerdings auch ohne Knochenkohlefilter verarbeitet werden können.

Concentration des Saftes.

Concentration des Saftes. Dem Dünnsafte wird nach dem Filtriren das Wasser in zwei Abtheilungen entzogen, welche als Verdampfung und als Verkochung unterschieden werden. Letztere geschieht nach der zweiten Filtration. Das Verdampfen liefert den Dicksaft, das Verkochen die Füllmasse. Die Arbeit dabei ist verschieden, je nach der Beschaffenheit des Produktes, auf dessen Herstellung die Fabrikation gerichtet ist; in dieser Beziehung unterscheidet man dreierlei Arten der Arbeit, nämlich

1) die Rohzuckerarbeit, deren Ziel nur die Herstellung eines Mittelproduktes oder Halbfabrikates des Rohzuckers ist;

2) die Raffineriearbeit, welche aus diesem Rohzucker einen reinen, zum Verbrauche geeigneten Zucker darstellt;

3) die Melisarbeit, die eine Verbindung von 1 und 2 ist, und direkt aus Rübensaft Verbrauchszucker erzeugt.

Die Fabrikation des Rohzuckers bildet überall die Hauptarbeit, sie ist auch ein Theil der Melisarbeit. In Frankreich, Oesterreich, Belgien und Russland wird fast aller Rübensaft auf Rohzucker als Waare verarbeitet und die Raffinerie bildet eine davon getrennte Fabrikation. In Deutschland dagegen hat die Melisarbeit eine grössere Bedeutung erlangt. Im Ganzen bedienen sich aber alle Arbeitsweisen der gleichen Mittel zur Erreichung des gesteckten Zieles und wir können also diese Mittel in gemeinsamer Uebersicht behandeln.

α) Zum Verdampfen (wie zum Verkochen) wendet man allgemein geschlossene Apparate und eine durch Pumpen und Wassereinspritzung bewirkte Luftverdünnung an. Die früher üblichen offenen Pfannen sind fast durchweg verschwunden. Die Verdampfapparate, welche man als Robert'sche oder Tischbein'sche bezeichnet, wurden 1850 von Tischbein eingeführt. Sie sind im Laufe der Zeit manichfach abgeändert worden, aber das Princip ist unverändert geblieben. Sie bestanden ursprünglich aus drei Verdampfkörpern (schlechtweg Körper genannt). Man begnügte sich später vielfach mit zwei Körpern und construirte diese in Deutschland häufiger liegend als stehend. Der durch Verdampfung im ersten

1) J. 1881. 631; 1883. 706; 1884. 788.

Körper erzeugte Dampf (Saftdampf) dient zur Verdampfung des im zweiten Körper befindlichen Saftes. Der aus dem Verdampfapparate kommende Dicksaft wird, bevor er zur zweiten Filtration gelangt, bis zum Sieden (unter vollem Luftdruck) erhitzt und möglichst heiss in die Filter gebracht.

Das Abdampfen des Dünnsaftes soll zunächst eine Concentration bezwecken, welche soweit fortzusetzen ist, bis der Saft von Neuem mit Vortheil gereinigt werden kann. Das Abdampfen muss möglichst rasch geschehen, da die Qualität des Zuckers durch eine längere Einwirkung einer höheren Temperatur um so mehr leidet, je unvollkommener der Saft geläutert wurde. Ehedem setzte man das Abdampfen des Saftes in der Regel bis zu 24 bis 25° B. Dichte fort, ehe man ihn durch Thierkohle filtrirte. Gegenwärtig zieht man es vor, den Saft durch das erste Abdampfen nur soweit zu concentriren, als noch Ammoniakentwickelung zu bemerken ist, wozu meist eine Concentration bis auf 10 bis 20° B. hinreicht. Nach Beendigung der Ammoniakbildung, wodurch die Zerstörung der stickstoffhaltigen Stoffe, welche noch einen die Krystallisation hemmenden Einfluss auf einen Theil des Zuckers ausüben könnten, angezeigt ist, kann der Saft ohne Nachtheil seinen Kalk verlieren. Man wird daher um so früher zum Filtriren schreiten können, je vollständiger die Zersetzung der stickstoffhaltigen Körper bei der Läuterung vor sich gegangen ist (vgl. J. 1883. 722).

Verkochen des Dicksaftes.

Verkochen des Dicksaftes. Nach der zweiten Filtration durch Knochenkohle gelangt der bis auf 24° B. verdampfte Saft, der Dicksaft (Klärsel, Kochkläre) heisst, in den Kochapparat, um bis zum Krystallisationspunkte verkocht zu werden. Normaler Saft verdampft schnell und lässt dabei durch das Zerspringen der Blasen ein eigenthümliches Knattern hören. Man spricht in diesem Falle von „trocken sieden". Wirft der Saft grosse, schwere und trübe Blasen, siedet er „fett", so hat derselbe eine fehlerhafte Beschaffenheit, eine Folge vorhandener freier Alkalien; durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure soll man diesen Uebelstand beseitigen können. Die wichtigste Verbesserung in den Apparaten zum Verkochen des Zuckersaftes ist die von Howard i. J. 1812 eingeführte Anwendung des luftverdünnten Raumes, in welchem die Verdampfung weit leichter vor sich geht und das Sieden bei weit niedrigerer Temperatur erfolgt, als unter den gewöhnlichen Bedingungen, unter welchen das Sieden bei dem Drucke einer Atmosphäre von statten geht. Der niedrigste Siedepunkt des Klärsels in den Vacuumpfannen ist 46,1°, die gewöhnliche Siedetemperatur 65,5 bis 71,1°. Man entgeht dadurch der Gefahr, durch hohe Temperatur und gleichzeitige Einwirkung der Luft einen Theil des krystallisirbaren Zuckers in nicht krystallisirbaren oder gar in Caramel überzuführen.

Die wesentlichen Theile eines jeden Vacuumapparates sind 1) die Kochpfanne und 2) eine Vorrichtung zum Entfernen der Luft und der erzeugten Saftdämpfe.

In Frankreich sind die von Derosne construirten Apparate sehr verbreitet. In Deutschland sind sie durch einfachere und weniger kostspielige Einrichtungen längst verdrängt. Diese Vereinfachung wurde ermöglicht theils durch vervollkommnete Dampfmaschinen, theils durch Ersparniss an Brennmaterial und durch zweckmässige Einrichtung der Luftpumpe, in deren Folge dieselbe wieder Anwendung finden könnte. Fig. 271 und 272 zeigen einen in deutschen Zuckerfabriken noch vielfach vorhandenen Abdampfapparat. Die Kochpfanne *B* besteht aus zwei luftdicht verbundenen Kugelsegmenten und ist oben mit einem Helm versehen, welcher durch das Rohr *l* mit dem Condensator *A* verbunden ist. Der Apparat wird durch Dämpfe, welche das Dampfrohr *r* und *s* liefert, geheizt. Der Dampf circulirt in der in der Pfanne befindlichen Spirale *g*. Der verkochte Saft wird durch Oeffnen des Hebelventils *f* durch das Rohr *o* in den untergesetzten Behälter *p* abgelassen. Wenn die Pfanne nach beendigter Kochung entleert ist und von Neuem gefüllt werden soll, so setzt man sie mittels des Rohres *l* und *w* mit einer Luftpumpe in Verbindung. Ist die Luft gehörig verdünnt, was man an dem Manometer *h* sieht, so kann man durch Oeffnen des Rohres, welches den Klärselbehälter mit der Vacuumpfanne verbindet, das Klärsel in Folge des Uebergewichtes des äusseren Druckes in die Pfanne treiben, so dass die Füllung durch Einsaugen von selbst vor sich geht. Zweckmässiger ist indessen die Einrichtung mit dem Messcylinder *G*, welcher die in die Pfanne zu bringende Quantität von Klärsel, Syrup oder auch Wasser genau zu messen gestattet. Dieser Messcylinder steht durch das Rohr *a* oben und durch *i* unten mit der Kochpfanne in Verbindung und ist mit einem Glasrohr *n* versehen, welches den Stand der Flüssigkeit anzeigt. Mit Hülfe der drei Röhren *b*, *c* und *d* kann man nach Belieben Klärsel, Syrup oder Wasser in den Messcylinder bringen. Mittels des Rohres *u* kann man Dampf durch Kochpfanne und Condensator streichen lassen (ausblasen oder dämpfen), um zur Unterstützung der Luftpumpe die Luft schnell auszutreiben. Vermittels des Probeziehers oder Stechers *e* lässt sich eine Probe des verkochten Klärsels nehmen. Der Hahn *g* ist der Fetthahn, durch welchen man, um das Aufschäumen des kochenden Saftes zu mässigen und dessen Uebersteigen zu verhüten, etwas Butter oder nach Sostmann zweckmässiger Paraffin in die Pfanne bringen kann; Mannloch *f* dient dazu, um den Apparat

Fig. 271.

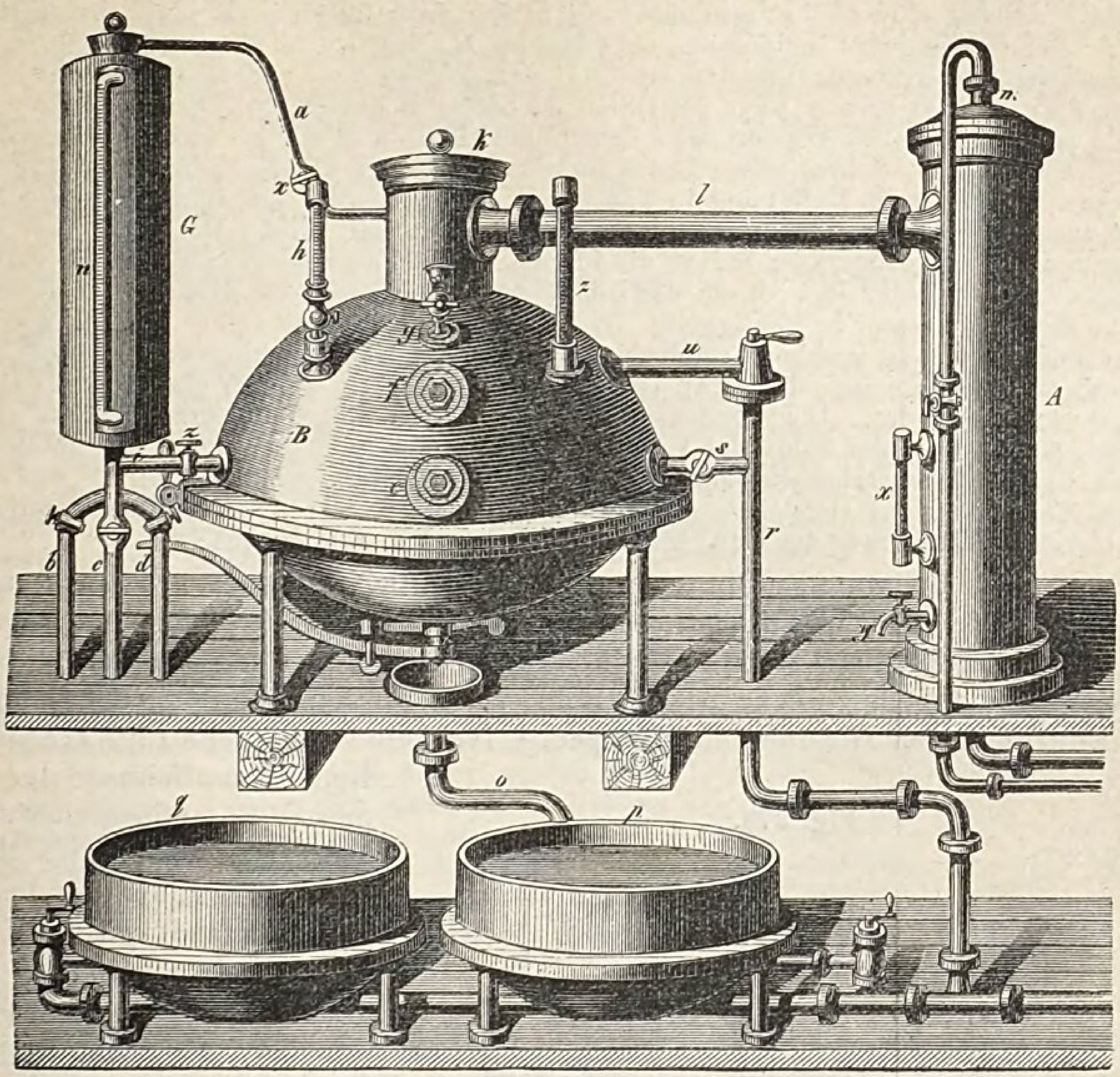
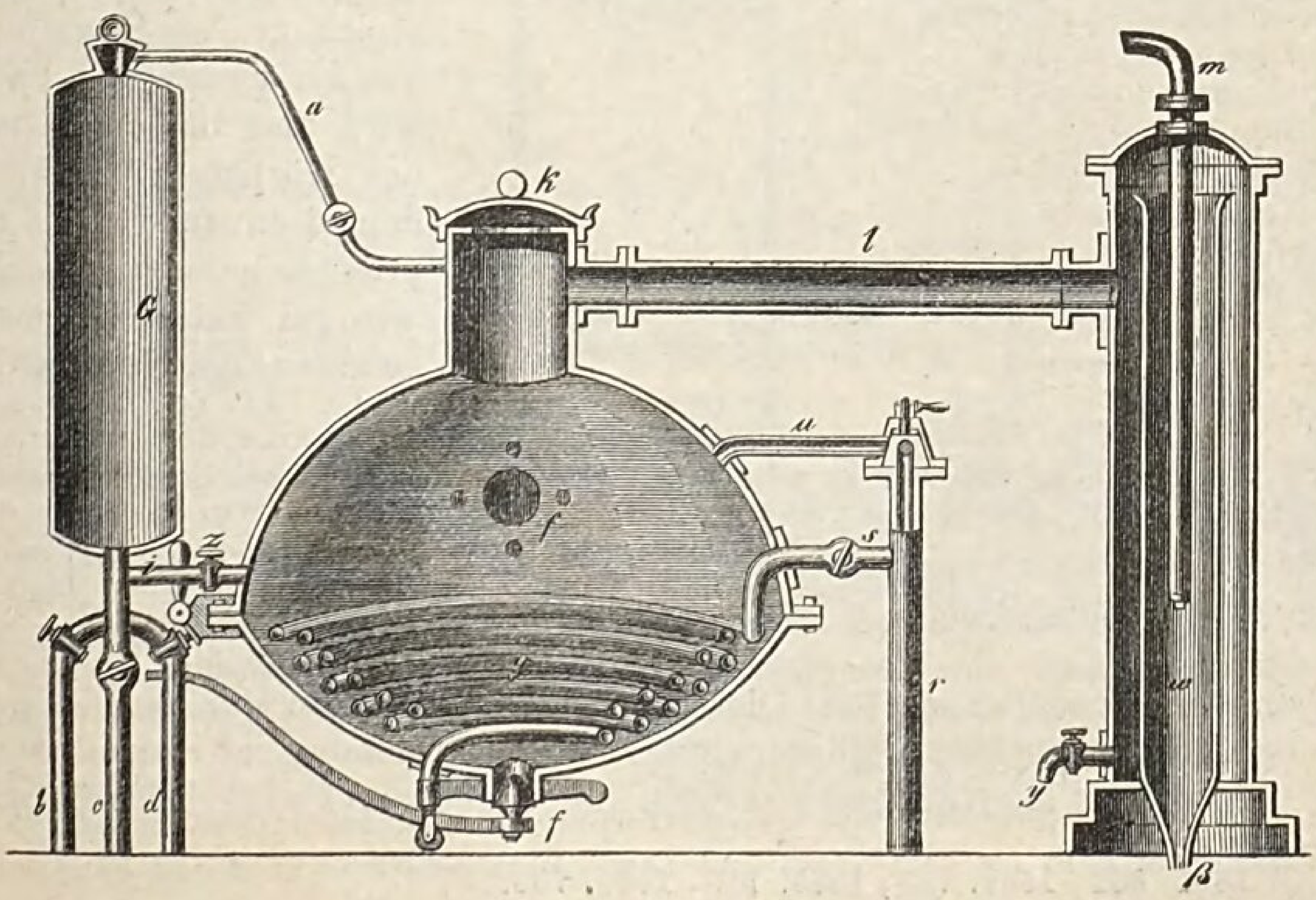


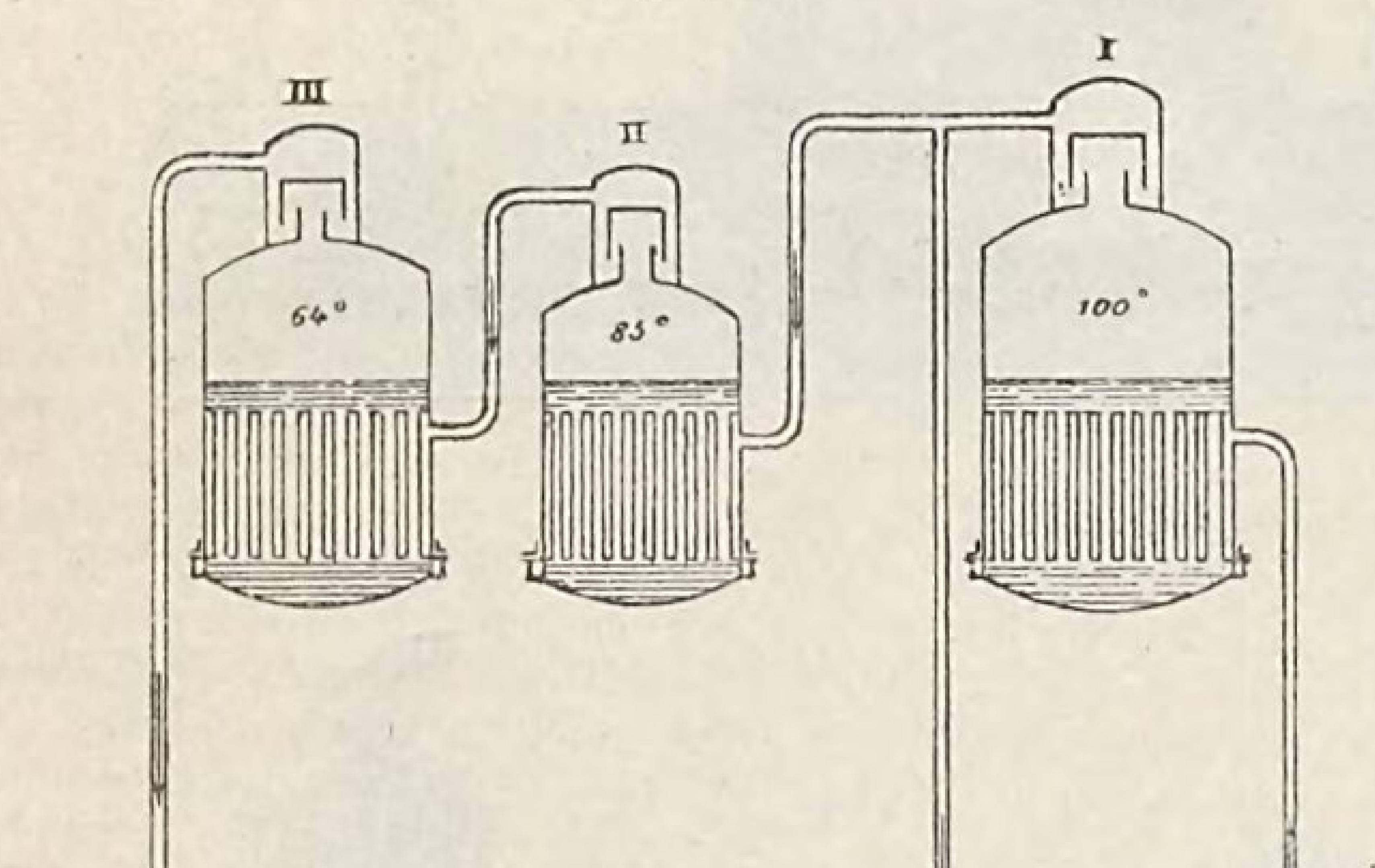
Fig. 272.



reinigen zu können. In der halben Höhe der Pfanne ist eine Scheibe aus starkem Spiegelglas eingesetzt, welcher eine zweite gegenüber steht, um den Gang des Kochens beurtheilen zu können. Der Condensator besteht aus dem Mantel *B*, welcher so eingerichtet ist, dass der möglicherweise übersteigende Saft sich nicht mit dem Wasser des Condensators mischt, sondern abgelassen wird. Das Rohr *x* zeigt die Höhe des Saftes in diesem Zwischenraume an. Durch das Rohr *m* gelangt kaltes Wasser nach dem Condensator und strömt darin das brausenartig gebildete Ende dieses Rohres aus. Das Thermometer *z* zeigt die Temperatur im Innern der Pfanne an. Nachdem die Luftpumpe in Thätigkeit gesetzt worden ist, öffnet man das Rohr c, welches zum Saftbehälter *q* führt, damit der Messapparat sich fülle. Dadurch, dass man *m* schliesst und *z* öffnet, gelangt der Saft in die Pfanne. Sobald dieselbe etwa zur Hälfte gefüllt ist, öffnet man das Dampfrohr *s*, wodurch der Inhalt der Pfanne rasch ins Sieden kommt. Darauf setzt man den Condensator in Thätigkeit. Die erzeugten Saftdämpfe treten durch *l* in den Condensator und werden in *w* schnell condensirt und mit dem Condensationswasser durch *β* abgeleitet. Meist findet man auch die Trappe'sche Einrichtung, bei welcher die Torricelli'sche Leere Anwendung findet. Der Condensator ist in solcher Höhe angebracht, dass er etwa 10,6 bis 11 Meter über der Sohle des Fabrikgebäudes steht; von ihm reicht ein unten offenes Rohr bis in einen Wasserbehälter hinab, wo es durch Wasser geschlossen wird. Aus diesem Behälter fliesst dann das zugeleitete und verdichtete Wasser, wovon in dem Rohre nur so viel stehen bleibt, als dem Grade der Luftverdünnung in dem Apparate entspricht.

Die Vacuumapparate sind in neuerer Zeit wesentlich verbessert[1]). Beachtung verdient der Piccard'sche Apparat, welcher nicht allein durch gespannten Dampf geheizt wird, sondern gleichzeitig auch durch den Retourdampf der Compressor-Dampfmaschine. Zu diesem Zwecke ist die Rohrleitung für den comprimirten Dampf vor ihrem Eintritt in den Heizraum des Körpers I. (vgl. die chematische Fig. 273) mit der Retourdampfleitung der Compressor-Dampfmaschine verbunden. Der comprimirte Dampf wird bei seiner Condensation aus der Flüssigkeit des Körpers I. eine fast genau ebenso grosse Menge Wasser in Dampf verwandeln, als er im Heizraum Condensationswasser bildet, und ebenso wird der Retourdampf ein fast genau mit seiner Menge gleich grosses Quantum Dampf aus der Flüssigkeit bilden. Es wird also in dem Dampfraume des Körpers I. mehr Wasserdampf entstehen, als zur Compression gelangen kann. Hätten wir gar keine Wärmeverluste, so müsste der Ueberschuss genau gleich der Menge Retourdampf sein, welcher zur Heizung verwendet wurde und demgemäss auch gleich der Menge Betriebsdampf, welche in der Dampfmaschine zur Compression des Brüdendampfes verwendet wurde. Dieser Ueberschuss wird zur Heizung des Körpers II. verwendet, und der aus diesem Körper entwickelte Brüdendampf zur Heizung des Körpers III. Der in diesem letzten Körper entwickelte Brüdendampf wird durch Einspritz-Con-

Fig. 273.



Luftpumpe. *Dampfcylinder.* *Compressor.*

1) J. 1881. 642; 1882. 733; 1883. 718; 1884. 793.

densator und Luftpumpe fortgeschafft. Das Condensationswasser aus den Heizräumen sämmtlicher Körper wird durch sogenannte Brüdenpumpen entfernt. Diese sowohl wie die Luftpumpe werden von der Compressor-Dampfmaschine betrieben. Der Apparat stellt also genau genommen einen Piccard-Weibel'schen Verdampfapparat mit durch Dampfkraft getriebenem Dampfcompressor, verbunden mit Dreikörperapparat dar. Neben diesem Apparat arbeitet der frühere Zweikörperverdampfapparat gegenwärtig allein mit dem Retourdampf der Betriebsdampfmaschinen. Derselbe besitzt im Dünnsaftkörper 150 und im Dicksaftkörper 300 Quadratmeter Heizfläche. Der Körper des neuen Apparates I. hat 150 Quadratmeter Heizfläche, der des II. 60, der des III. 80 Quadratmeter Heizfläche.

Als Zeichen der genügenden Concentration des verkochten Saftes wendet man verschiedene Proben an. Die Ermittelung des specifischen Gewichtes kann nicht maassgebend sein, weil einmal die Temperatur von grossem Einflusse auf die Dichte des Klärsels ist und dann auch bei gleicher Temperatur in Folge vorhandener Mineralsalze und anderer Unreinigkeiten nie aus der Dichte ein sicherer Schluss auf die richtige Concentration zur Abscheidung des krystallinischen Zuckers gezogen werden kann. Nur ganz allgemein lässt sich angeben, dass das Verkochen bis 40 bis 42° B. (heiss ermittelt) fortgesetzt werden soll. Besser noch als die Dichte würde man den Siedepunkt des Dicksaftes oder Klärsels zur Bestimmung der Concentration des Klärsels anwenden können, da der Siedepunkt des verkochten Klärsels bei 112 bis 120° liegt, wenn nicht die fremden Substanzen auch auf den Siedepunkt von Einfluss wären und ihn erhöhten. Man benutzt daher zur Erkennung der erforderlichen Concentration weniger physikalische als empirische Proben, von denen folgende, die in der Zuckerfabrikation überhaupt und nicht nur beim Verkochen des Klärsels vorkommen, angeführt sein mögen. Die Fadenprobe, bei welcher man einen Tropfen Klärsel auf den Daumen bringt und mit dem Zeigefinger verreibt, wobei sich schon durch Uebung die genügende Concentration erkennen lässt; sicherer geschieht dies, indem man die Finger trennt; aus der Fadenlänge und aus der Art und Weise, wie der Faden abreisst, beurtheilt man die Concentration. Ist der Saft nicht genügend verkocht, so reisst der Faden bald ab, nach weiterem Abdampfen lässt er sich aber so lang ziehen, als dies durch die Trennung der Finger nur möglich ist. Reisst der Faden etwa in der Mitte der Länge ab, die er überhaupt erreichen kann, und zieht sich der obere Theil hakenförmig zusammen, so hat das Klärsel diejenige Concentration, bei der nach dem Erkalten der Zucker krystallinisch ausgeschieden wird; man spricht dann von der Hakenprobe. Weit zuverlässiger als durch die Fadenprobe lässt sich der Grad des Verkochens durch die Blasen- oder Pustprobe ermitteln. Man benutzt hierzu einen flachen Schaumlöffel (Pustspan), den man in das kochende Klärsel taucht und dann schnell herausnimmt, so dass nur wenig Saft daran haftet, worauf man gegen die Oeffnungen des Löffels bläst, wodurch sich auf der hinteren Seite Blasen bilden, deren Dauer, Grösse und Wanddicke (das Irisiren) den Arbeiter die erlangte Concentration genau erkennen lässt. Je nachdem man von dem Schaumlöffel nur einige wenige Blasen oder eine grosse Anzahl derselben fortblasen kann, welche kleinen Seifenblasen ähnlich, als lockerer Schaum davon fliegen, unterscheidet man die schwache und starke Blasenprobe. Je leichter die Bläschen sind, desto concentrirter ist die Masse. Bei dem Verkochen des Dicksaftes in den Vacuumpfannen unterscheidet man das Blankkochen (Fadenprobekochen) und das Kornkochen. Bei dem Blankkochen wird das Verkochen nur so weit fortgesetzt, dass das Krystallisiren später durch Erkalten erfolgt und durch Rühren befördert wird. Bei einer besseren Zuckermasse kann man die Krystallisation statt im Kühler schon in der Vaccuumpfanne eintreten lassen, wodurch eine grössere Menge von Krystallen erhalten wird. Letzteres ist das Kochen „auf Korn“ oder „auf Krystall“.

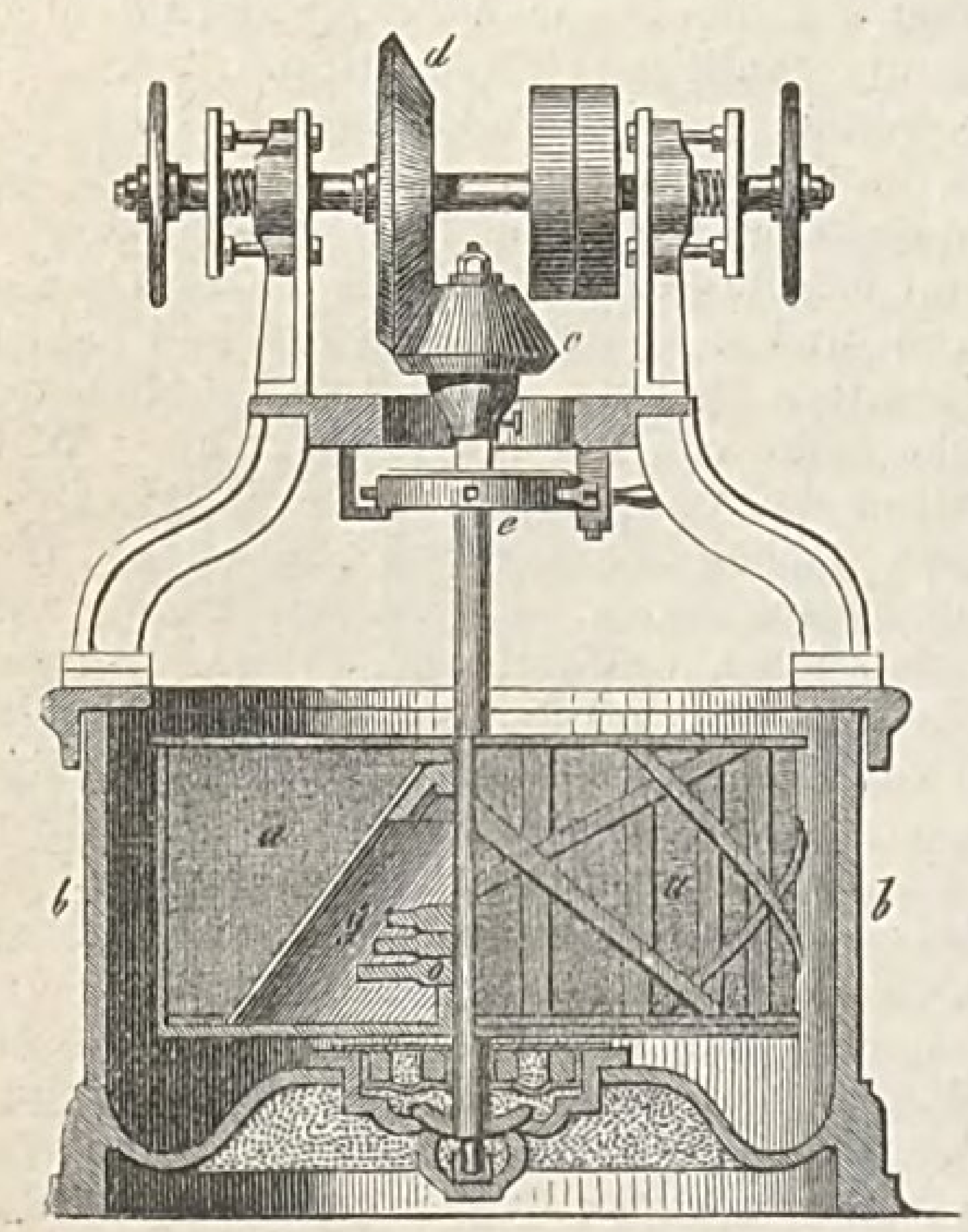
Verarbeitung der Füllmasse.

Verarbeitung der Füllmasse. Die aus dem Vacuum kommende Masse, die Füllmasse, ist von sehr verschiedener Beschaffenheit. Beim Blankkochen ist sie eine heiss gesättigte Lösung von Saccharose, beim Kochen auf Korn ein Gemenge von Krystallen von Saccharose mit gesättigter Lösung. Ausserdem finden sich darin dieselben Nichtzuckerstoffe wie in dem Dicksaft. Das Verhältniss der Saccharose zum Nichtzucker ist abhängig von der Beschaffenheit des Rübensaftes und vom Erfolge der in Anwendung gebrachten Reinigungsmittel. Der Wassergehalt kann wechseln zwischen 6 und 14 Proc., der Gehalt an Saccharose zwischen 68 und 92 Proc. Je nach der Beschaffenheit der Füllmasse verarbeitet man dieselbe entweder α) auf Rohzucker oder β) auf Consumzucker.

Rohzucker-Arbeit. Je nachdem blank oder auf Korn gekochte Füllmassen zu verarbeiten sind, ist die Arbeit eine etwas verschiedene. Liegen blank gekochte Füllmassen vor, so ist die Krystallisation der Art zu leiten, dass eine möglichst grosse Ausbeute von gut ausgebildeten Krystallen zum Vorschein kommt. Grobe Krystalle gestatten schneller und vollständiger die Abscheidung der Melasse wie die kleineren Krystalle und geben dem Zucker ein besseres Ansehen. Die Grösse der Zuckerkrystalle ist von der Concentration der Lösung und von der Geschwindigkeit des Erkaltens abhängig. Je concentrirter die Lösung ist, desto kleiner fallen die Krystalle aus. In der nämlichen Richtung wirkt rasches Abkühlen. Damit nun die Masse möglichst langsam erkalte, ist der Raum, in welchem die Krystallisirgefässe aufgestellt werden, die Füllstube, auf 30 bis 35° geheizt. Die Krystallisirgefässe fassen 1 bis 20 Hektoliter. Unter der Rinne, durch welche die blank gekochte Füllmasse aus dem Vacuum in die Füllstube gelangt, befindet sich der sogenannte Kühler, eine flache Schale, so geräumig, dass ihre Fassungskraft dem Inhalte des Vacuums entspricht. Im Kühler lässt man die Füllmasse verweilen, bis sie in Folge von Krystallbildung eine gewisse Consistenz angenommen hat. Dann wird sie in die Krystallisirgefässe oder Formen abgefüllt. Je nach der Qualität der Füllmasse lässt man kürzere oder längere Zeit krystallisiren. Hat man auf Korn gekochte Füllmassen zu verarbeiten, bei welchen die Krystallisation im Wesentlichen bereits im Vacuum erfolgt ist, so lässt man den Kühler ausser Spiel und füllt die Masse direkt aus dem Vacuum (bei einer Temperatur von 50 bis 60°) in die Formen, in welchen die Krystallisation ihr Ende erreicht.

Nach beendigter Krystallisation handelt es sich um die Trennung der Krystalle (I. Produkt) von dem Syrup. Diese Arbeit geschieht meist auf dem Zuckerboden, einem über der Füllstube befindlichen Raume. Man lässt den Syrup ablaufen, wozu ein Zeitraum von 5 bis 8 Tagen gehört, nach welcher Zeit man die Form entleert (löscht); zu dem Ende wird die Form auf den Kopf gestellt, ihr Rand wird auf dem Boden aufgestossen, wodurch sich ihr Inhalt in Form eines aus Krystallmassen bestehenden Stückes loslöst. Bevor diese Masse in den Handel gelangt wird sie in der Rohzuckermühle in ein gröbliches Pulver verwandelt. In der Regel trennt man den Syrup von der Krystallmasse durch die Schleuder. Der wesentlichste Theil dieses für die Zuckergewinnung so wichtigen Apparates (Fig. 274) ist eine oben offene Trommel *a* von feinem Metallgewebe, die auswendig durch Bandeisen die erforderliche Festigkeit erhält. Sie wird innerhalb eines gusseisernen Behälters *b* mit einer Geschwindigkeit von 1000 bis 1500 Umdrehungen in der Minute umgetrieben, zu welchem Zwecke die eiserne Axe *e* an ihrem oberen Ende ein mit Leder überzogenes conisches Frictionsrad *c* enthält, das durch ein gleiches *d* umgetrieben wird. Der innere Raum der Trommel wird durch einen Kegel aus Blech *g* beengt, wodurch der zu trocknende Zucker mehr dem Rande der Trommel genähert, aber auch Platz für drei Flughämmer gewonnen wird, welche das Gleichgewicht der Trommel bei der raschen Umdrehung erhalten sollen. Der mittels der Schleuder zu reinigende Zucker muss eine gleichmässige Masse ohne Klumpen bilden. Je nach der Beschaffenheit der Masse bringt man, nachdem der Apparat in Bewegung gesetzt worden ist, 30 bis 50 Kilogrm. Masse in die Schleuder. Die Masse steigt an der Trommelwand in die Höhe und gibt vermöge der Centrifugalkraft den Syrup durch die Löcher des Metallgewebes ab, während die Zuckermasse im trockenen Zustande zurückbleibt.

Fig. 274.



Die auszuschleudernde Masse wird in einem flüssig-breiigen Zustande in die Trommel gefüllt. Diesen Zustand ertheilt man der Masse in der Maischmaschine, welche die Mischung der Zuckerkrystalle mit dem Syrup bewirkt und zu gleicher Zeit die Krystallmassen zerbröckelt und zerkleinert. Bei der Rohzuckerarbeit begnügt man sich mit dem Ausschleudern, sollen jedoch feinere Produkte gewonnen werden, so verdrängt man den den Zuckerkrystallen noch anhängenden Syrup durch das Decken (siehe Consumzucker).

Der bei der Herstellung des Rohzuckers erhaltene Syrup wird im Vacuum verkocht und auf Füllmasse verarbeitet, aus welcher man zweites Produkt und Syrup vom zweiten Produkt darstellt. Letzteres liefert beim weiteren Verkochen drittes Produkt und der Syrup davon

beim abermaligen Verkochen viertes Produkt und als letzten Syrup die Melasse. Das zweite Produkt wird meist mit dem ersten gemischt in den Handel gebracht, das dritte und vierte Produkt dagegen verwerthet man am besten, indem man sie als Einwurf in den Dicksaft verwendet und so dessen Qualität verbessert.

Consumzucker-Arbeit. Der Rohzucker aus der Rübe unterscheidet sich von dem Colonial-Rohzucker dadurch, dass er widrig riechende und schmeckende Stoffe (hauptsächlich von Zersetzungsprodukten des Betaïns herrührend) enthält, welche seine direkte Verwendung ungeeignet erscheinen lassen. Diese fremden Stoffe finden sich in dem den Krystallen der Saccharose anhängenden Syrup. Durch die möglichst vollständige Entfernung des Syrups verwandelt man den Rohzucker in Consumzucker; dies geschieht a) entweder in den Rohzuckerfabriken selbst, oder b) in besonderen Raffinerien, oder endlich c) in der Weise, dass man durch Aenderung des Betriebes ein erstes Produkt von grosser Reinheit herzustellen sucht, welchem man durch Decken die letzten Antheile des anhängenden Syrups zu entziehen sucht.

Der Consumzucker gelangt in dreierlei Form in den Handel, nämlich 1) als Krystallzucker, 2) als Saft-Melis (mit seinen Abarten Würfelzucker und Pilé) und 3) als Farin. Ersterer besteht aus deutlich ausgebildeten und isolirten Krystallen; der Melis ist ein Haufwerk dicht verwachsener Krystalle, das entweder die Form der Krystallisirgefässe (Hut- und Brotform) zeigt, oder als Würfelzucker oder endlich zu Brocken zerbrochen als Pilé auftritt. Unter Farin ist ein zu feinem Mehl gemahlener Zucker zu verstehen, bei welchem durch Zerkleinerung das krystallinische Aussehen absichtlich zerstört worden ist. Bei der Fabrikation aller dieser Zuckerarten ist Rübensaft von besonders guter Beschaffenheit Hauptbedingung, ferner müssen alle Arbeiten wie Scheidung und Saturation, Filtriren durch Kohle u. s. w. mit der grössten Sorgfalt ausgeführt worden sein.

1) Der Krystallzucker, eine im Ganzen noch in geringer Menge dargestellte Zuckerart, obgleich sie den Vorzug vor allen anderen Sorten verdient, wird erzeugt, indem man im Vacuum durch vorsichtiges und langsames Kochen und gegen das Ende hin Erniedrigen der Temperatur die Bildung grosser Krystalle zu befördern sucht. Der Inhalt des Vacuums, eine nur noch wenigflüssige Masse bildend, wird mit Syrup versetzt und sofort in die Schleuder gebracht. Den Krystallen haftet nach dem Abschleudern des Syrups noch etwas Syrup an, welcher durch ein Abwaschen der Krystalle, das Decken, entfernt werden muss. Das Decken, welches nicht allein bei der Herstellung des Krystallzuckers, sondern auch bei allen anderen feineren Sorten des Rohzuckers angewendet wird, wird unterschieden als Wasserdecke, Klärseldecke, Dampfdecke und Dampfnebeldecke. Das Decken mit Wasser geschieht, indem man in die rotirende Trommel der Schleuder Wasser einspritzt, welches gegen die die Trommelwand bedeckte Trommelschicht hingeschleudert wird, den Syrup verdünnt und hinwegnimmt und endlich die Zuckerkrystalle in der Trommel im reinen Zustande zurücklässt. Wegen der allzu grossen Zuckerverluste, welche mit diesem Verfahren verknüpft sind, hat man die Wasserdecke fast vollständig aufgegeben. Dafür hat das Waschen der Krystalle mit einer gesättigten Zuckerlösung (Klärsel) sowohl in der Schleuder als auch in den Formen als Hut- oder Brotzucker allgemein Eingang gefunden. Das hierbei ausgeschleuderte Gemenge von Syrup und Klärsel wird dem Dicksaft zugesetzt. Neben der Klärseldecke findet auch das Decken mit Dampf Anwendung. Hierbei lässt man Dampf von schwacher Spannung in das Innere einströmen, welcher gegen die kältere Zuckermasse hin geschleudert und hier zu Wassertröpfchen condensirt wird, welche nun in derselben Weise wie die Wasserdecke wirken. Bei der sogenannten russischen Dampfdecke strömt der Dampf nicht in das Innere, sondern in den Raum zwischen der Trommel und dem Mantel der Schleuder; hierbei kommt der Dampf mit dem Zucker nur wenig in Berührung, da er schnell durch die Abflussöffnung hinausgeschleudert wird. Die russische Dampfdecke wirkt daher kaum als Decke, sondern nur durch Erwärmung und Verflüssigung des Syrups. Endlich ist die Dampfnebeldecke erwähnenswerth, bei welcher bis auf 50° abgekühlter und mit viel Luft gemischter Dampf in die Trommel geführt wird. Die Dampfbläschen verflüssigen den Syrup so weit, dass derselbe von der durch die Centrifugalkraft durch die Krystallmassen getriebenen Luft so zu sagen von den Krystallen abgeblasen werden kann.

2) Der Melis. Wie bereits gesagt, versteht man unter Melis fest unter einander verwachsene Krystallmassen, welche zwar als Verbrauchszucker hinlänglich rein, jedoch noch keineswegs so frei von riechenden und färbenden Bestandtheilen sind wie die Raffinaden. Der Melis ist die gebräuchlichste Sorte von Consumzucker. Man erhält ihn auf zweierlei Weise, nämlich a) in einer einzigen Arbeit direkt aus dem Rübensafte; b) durch Zuckerzusatz (Einwurf) zu dem aus dem Saft gewonnenen Kochklärsel. Im ersten Falle heisst der gewonnene Consumzucker Saftmelis, im zweiten Einwurfmelis oder schlechtweg Melis. Der Einwurf wird entweder in der Fabrik selbst gewonnen, indem man einen Theil des Klärsels auf Melis, einen andern Theil auf Einwurfzucker verarbeitet, oder es wird der Einwurfzucker aus den Rohrzuckerfabriken geliefert. Ausserdem geben die Syrupe von der Melisfabrikation Material für die Herstellung von

Einwurfzucker. Die Qualität des zu erzielenden Melis hängt ab von der Menge und dem Grade der Reinheit des Einwurfes. Es gibt daher eine Reihe von Arbeitsmethoden in der Fabrikation des Melis, welche Produkte verschiedener Reinheit liefern. Bei starkem Einwurf und bei genügender Anwendung von Knochenkohle kann selbstverständlich die Qualität des Melis die der Raffinade erreichen , wie denn in der That eine scharfe Grenzlinie zwischen Melis und Raffinade nicht besteht. Da der Melis unter allen Umständen eine schwach gelbliche Färbung besitzt, so unterwirft man die Masse nach Beendigung des Kochens einer physikalischen Bleiche, indem man der Füllmasse eine kleine Menge mit reiner Zuckerlösung abgeriebenes Ultramarinblau zugibt. Das Blau soll den von Unreinigkeiten der Füllmasse herrührenden gelblichen Ton zu Weiss ergänzen oder höchstens an die Stelle derselben einen kaum bemerklichen blauen Schimmer treten lassen. — Melis wird meist aus auf Korn gekochter Füllmasse hergestellt. Beim Kochen verfährt man ähnlich wie bei Krystallzucker, nur sucht man das Korn feiner zu halten. Aus dem Vacuum kommt die Füllmasse mit zu niederer Temperatur, als dass sie Brotzucker zu liefern vermöchte; man lässt sie daher in die mit Doppelböden versehenen Anwärmer fliessen und erwärmt sie darin nach und nach bis auf 85 bis 88°. Dabei lösen sich die neben den grösseren und härteren Krystallen vorhandenen kleineren Krystalle auf und liefern später beim Erkalten der Füllmasse in den Formen die Masse, durch welche die Krystalle zusammengekittet werden, so dass ein festes hartes Brot entsteht. Selbstverständlich dient auch ein Theil des gelösten Zuckers zur Vergrösserung der schon vorhandenen grösseren Krystalle.

Aus den Anwärmern wird die Masse auf die Formen gefüllt. Dieselben haben eine den Zuckerhüten oder -broten entsprechende Grösse und Gestalt, fassen 15 bis 17 Kilogrm. Füllmasse und geben Brote von 10 bis 12 Kilogrm. Gewicht. Die Formen sind aus Eisenblech, inwendig emaillirt oder mit Firnissüberzug versehen. An der nach dem Füllen abwärts gerichteten Spitze der Form ist ein Röhrchen angebracht, durch welches der Syrup abläuft. Der Verschluss dieses Röhrchens erfolgt durch einen Stift aus hartem Holze, über welchen eine Kautschukplatte gestreift ist, so dass in Folge des Gewichtes auf den Kautschuk ein dichter Schluss entsteht.

Beim Einfüllen der Zuckermasse in die Formen wird die Füllstube auf einer Temperatur von 35 bis 40° erhalten. Nach 12 bis 24 Stunden ist die Krystallisation beendigt, worauf die Formen auf dem Zuckerboden der Bodenarbeit unterworfen werden. Man stellt die Formen in Reihen auf Gestellen mit untergesetzten Rinnen zur Aufnahme des Syrups. Nachdem die Holzstifte entfernt sind, beginnt (bei einer Temperatur von 30 bis 36°) das Ausfliessen des grünen Syrups, was etwa 24 Stunden in Anspruch nimmt. Mit Hülfe einer Art Drehbank wird der Boden der Brote geebnet. Hierauf schreitet man zum Decken, was meist auf folgende Art geschieht. Von dem ausgedrehten Zucker bringt man eine Schicht auf die Brote, ebnet sie und giesst eine concentrirte Zuckerlösung (Deckklärsel) auf, welche, indem sie langsam und gleichförmig durch die Zuckermasse hindurch geht, den gefärbten Syrup vor sich herschiebt und die Krystalle abspült. Sobald der Decksyrup so klar abläuft, wie das aufgegebene Deckklärsel und ein aus den Formen genommenes Brot ungefärbt (nett) erscheint, entfernt man den aufgebrachten Zucker durch Abhacken, so dass ein oberer Boden sich bildet, und bringt dann die Formen auf den Nutschapparat zum Absaugen. Dasselbe bezweckt die Entfernung des grössten Theils des durch Capillarität zwischen den Zuckerkrystallen zurückgehaltenen Decksyrups. Diese Wirkung wird dadurch erreicht, dass man den Luftdruck unterhalb der Formspitze vermindert und so durch den Atmosphärendruck auf der Bodenseite des Brotes den Syrup nach der Formenspitze entfernt. Der Nutschapparat besteht aus einem Röhrensystem, auf welchem kleine inwendig mit Kautschuk ausgefütterte Trichter in solchen Abständen von einander angebracht sind, dass in jedem Trichter eine Form luftdicht eingesetzt werden kann. Ein eiserner Behälter ist mit dem Röhrensystem verbunden und dieses steht mit einer Luftpumpe in Verbindung. Erzeugt man einen luftverdünnten Raum, so wird die zwischen den Krystallen befindliche Flüssigkeit nach und nach durch das Röhrensystem in den Behälter gedrückt. Nach beendigtem Nutschen werden die Brote aus den Formen genommen (gelöscht). Hierauf werden sie meist angespitzt, d. h. es wird die noch etwas feuchte Spitze durch Abdrehen etwas stumpfer gemacht. Die angespitzten Brote bleiben auf einer mit Papier belegten Stelle des Bodens so lange stehen, bis der in der Spitze noch vorhandene Syrup sich gleichmässig verzogen hat. Dann kommen die Brote in die geheizte Trockenstube, wo man sie anfangs bei 35°, später bei 50° verweilen lässt, bis sie beim Anschlagen mit einem Schlüssel oder eisernen Spatel einen klingenden Ton wahrnehmen lassen, was nach 6 bis 8 Tagen der Fall ist. Das fertige Brot wird in blaues Papier (Zuckerpapier) eingeschlagen, mit Bindfaden verschnürt und wandert nun in das Magazin.

Bereits früher wurde erwähnt, dass der Melis auch als Würfelzucker und als Pilé in den Handel gelangt. Ersterer wird direkt aus der Füllmasse erhalten, indem man aus derselben quadratische Platten darstellt, welche in würfelförmige, gleichmässig grosse Stücke übergeführt werden, welche nach dem Trocknen sofort als Consumzucker Verwendung finden. Der Pilé ist ein in Oesterreich-Ungarn fabricirter und für den italienischen Markt bestimmter grob krystalli-

sirter Melis, welcher im feuchten Zustande in einem Brechwerke gröblich zerkleinert, getrocknet und dann in den Handel geliefert wird.

Unter Farin versteht man einen gemahlenen Consumzucker, den man aus den verschiedensten Produkten, die nicht wohl in der ursprünglichen Form in den Handel gebracht werden können, herstellt. Doch gewinnt man auch Farin direkt aus Füllmasse, welche zur Fabrikation von Melis oder Würfelzucker nicht genügend rein ist.

Rübenmelasse. Die Rübenmelasse, der letzte Syrup der Rübenzuckerfabrikation, enthält im grossen Durchschnitte in 100 Th.

Saccharose	50 Th.
Nichtzucker	30 „
Wasser	20 „

Von diesen 30 Th. Nichtzucker werden 10 Th. durch anorganische Stoffe mit vorherrschendem Kali (darunter stets Salpeter) gebildet, während die übrigen 20 Th. aus organischen Stoffen, Säuren verschiedener Art, z. B. Arabinsäure, welche mit Kali und anderen anorganischen Basen, sowie mit Betaïn zu Salzen verbunden sind, aus stickstoffhaltigen Verbindungen, Derivaten und Zersetzungsprodukten des Albumins, des Protoplasmas, der Rübenzelle, des Betaïns und zahlreichen anderen zum Theil noch nicht isolirten Substanzen bestehen. Die bisher angestellten Untersuchungen zeigen, dass unter den 30 Th. Nichtzucker etwa 5,5 Proc. Kali und 1,8 bis 2,4 Proc. Stickstoff vorhanden sind. In Folge ihres widerwärtigen Geruchs und Geschmacks ist die Melasse als Nahrungs- oder Genussmittel nur in seltenen Fällen verwendbar.

Zur Verarbeitung der Melasse sind besonders wichtig die Osmose, die Verarbeitung mit Kalk und Spiritus oder Wasser und das Strontianverfahren.

Osmose. Die Osmose[1]) ist ein auf Diffusion durch Pergamentpapier beruhender Process, der für die Gewinnung der Saccharose aus der Melasse deshalb von grosser Bedeutung geworden ist, weil die Melasse eine Anzahl von Bestandtheilen enthält, welche ein sehr verschiedenes Diffusionsvermögen besitzen. Die Salze der Melasse diffundiren äusserst rasch, die Saccharose weit langsamer, die übrigen Stoffe in der Melasse entweder nicht oder überaus schwierig. Wäre die Differenz in der Diffusionsgeschwindigkeit der Salze und der Saccharose eine sehr bedeutende, so liessen sich auf dem Wege der Diffusion die Hauptbestandtheile der Melasse mit Leichtigkeit in drei Gruppen trennen, in die Salze, welche zuerst durch die Zellenwand gingen, in die Saccharose, die, von den die Krystallisation hemmenden Stoffen befreit, in einer Lösung sich vorfände, aus welcher ohne Schwierigkeit der Zucker krystallinisch abgeschieden werden könnte, und endlich in den Rest, aus den nicht oder nur schwerfällig diffundirenden Melassebestandtheilen zusammengesetzt. Die Differenz in der Schnelligkeit der Diffusionsbewegung ist jedoch nicht gross genug, um eine für den praktischen Betrieb brauchbare Methode der Trennung der Melassensalze von der Saccharose, oder mit anderen Worten eine Entsalzung der Melasse darauf basiren zu können. In der Praxis nimmt man wahr, dass bei Beginn der Osmose grosse Mengen von Melassesalzen und geringe Mengen von Zucker durch die Membran (Pergamentpapier) gehen, während später das Umgekehrte der Fall ist. Der osmotische Process wird daher unterbrochen, wenn ein Theil der Salze entfernt ist, so dass ein Theil der Saccharose beim Verdampfen krystallinisch sich ausscheidet; die von den Zuckerkrystallen in der Schleuder getrennte Melasse hat annähernd die nämliche Zusammensetzung wie die gewöhnliche Melasse. Diese zweite Melasse wird abermals durch Osmose entsalzt u. s. f., bis endlich durch Vorhandensein der dialytisch nicht zu trennenden Substanzen eine mit Colloïden der-

1) J. 1880. 601; 1881. 670; 1882. 748; 1883. 741; 1884. 83.

gestalt verunreinigte Melasse bleibt dass von einer weiteren Verarbeitung derselben abgesehen werden muss. Das Osmosewasser von gelblichbrauner Farbe, enthält alle diffundirten Substanzen, zumal Salze, jedoch auch wechselnde Mengen von Zucker; es enthält 3,5 bis 6,5 Proc. Trockensubstanz und findet als Rieselwasser für Wiesen oder auch als Düngemittel Anwendung. Das osmotische Verfahren erfordert keine sehr bedeutenden Anlagekosten.

Eine österreichische Fabrik erzielte z. B. folgende Ergebnisse mit der Osmose:

Syrup vor der Osmose . .	75,44° Sacch.	51,38° Polar.	24,06 Nichtz.	68,10 Quot.
„ nach „ . .	37,26	28,25	9,01	75,82
Osmosewasser	2,33	0,65	1,68	27,89

819 930 Kilogrm. verarbeiteter Syrup gaben 701 700 Kilogrm. osmosirte Füllmasse, daher Syrupverlust 118 230 Kilogrm. oder 14,4 Proc. Die Ausbeute an Rohzucker von durchschnittlich 94° Polarisation betrug 186 900 Kilogrm. oder 22,8 Proc. des in Arbeit genommenen Syrups; die durchschnittliche Leistung eines Osmogens in 24 Stunden 1485 Kilogrm. An Pergamentpapier wurde 1 Bogen für je 540 Kilogrm. Einkaufsyrup verbraucht.

Elution. Die von C. Scheibler i. J. 1865 angegebene Elution (von *eluere*, auswaschen) [1]) beruht im Wesentlichen auf der Bildung eines dreibasischen Calciumsaccharates und der Auslaugung dieser Verbindung mit Alkohol von etwa 30 Proc., in welchem der grösste Theil des Nichtzuckers sich löst, so dass ein ziemlich reines Saccharat zurückbleibt. Das Verfahren scheiterte anfangs an der technischen Schwierigkeit, trockenen Melassenkalk zu erzeugen, da derselbe nur in vollständig getrocknetem Zustande in Alkohol von der angegebenen Stärke unlöslich genug ist, um zu keinen erheblichen Zuckerverlusten Anlass zu geben. Diese Schwierigkeiten wurden durch A. Seyferth gehoben. Dieser bringt die Melasse nicht, wie es C. Scheibler that, mit gelöschtem Kalk, sondern mit fein gepulvertem frisch gebranntem Kalk zusammen und wählt eine möglichst concentrirte Melasse von 43° B. (auf 1 Mol. Saccharose in der Melasse fügt er 3 bis 4 Mol. Aetzkalk zu). Durch das Löschen des Kalkes auf Kosten eines Theiles des Wassers der Melasse und durch die dabei stattfindende Wärmeentwickelung wird nicht nur das Präparat vollständig getrocknet, sondern auch in Folge der in der Masse sich bildenden Wasserdämpfe so porös gemacht, dass der Alkohol die Masse mit Leichtigkeit durchdringen und vollständig ausziehen kann. Der ausgelaugte Melassekalk wird durch Dampf vom anhängenden Alkohol befreit und dann durch ein Maischwerk in Zuckerkalkmilch verwandelt, welche in grosse Behälter gepumpt wird, aus welchen sie den Scheidekesseln zugeführt wird. Die Elutionslauge wird auf Alkohol verarbeitet und die Lauge den Feldern zugeführt. In dieser Weise wurde die Elution zuerst 1875/76 von H. Bodenbender in der Zuckerfabrik von E. Henneberg u. Comp. in Wassersleben (Prov. Sachsen) angewendet. Die Elution liefert etwa 80 Proc. von der in der Melasse enthaltenen Saccharose in Gestalt von Saccharat, welches mit bestem Erfolge zur Scheidung von Zuckersäften verwendet wird.

Substitution und Ausscheidung. Während die Elution und ähnliche Verfahren grosse Mengen Alkohol gebrauchen, erzielt Steffen [2]) bei seinem Verfahren der Substitution und Ausscheidung von Zuckerkalk aus wässriger Lösung ziemlich reines Calciumsaccharat.

Beim Substitutionsverfahren wird in Behältern, deren Gesammtinhalt etwa das 10fache Gewicht an Wasser der täglich zu verarbeitenden Melasse fassen soll, diese mit Wasser verdünnt und mit Kalkbrei von 30° B. versetzt. Die Verdünnung mit Wasser soll so bemessen werden, dass die gebildete Zuckerkalklösung beim Erhitzen auf 100° einen Niederschlag ausscheidet, Melasse mit 47 bis 50 Proc. Zucker z. B. mit der 6fachen Wassermenge. Der verdünnten Melasse wird nun so viel Kalk zugesetzt, als sich bei der entsprechenden Temperatur darin auflöst. Es soll nur dann gearbeitet werden, wenn die Melassenlösung sich noch auf 15° abkühlen kann, falls man keine

1) Vergl. J. 1863. 451; 1880. 590; 1881. 686; 1882. 762; 1883. 759 u. 769; 1884. 816.
2) J. 1880. 598; 1881. 682; 1882. 766; 1883. 766; 1884. 803.

künstliche Kühlung anwenden will. Da die Löslichkeit des Kalkes von 0 bis 15° nur wenig verschieden ist, so verwende man die Menge Kalk, welche 0° entspricht, oder 28 Th. reinen Kalk auf 100 Th. Zucker in der betreffenden Lösung. Die Behälter, von denen jeder bei täglicher Verarbeitung von 10 Tonnen Melasse 20 Kubikmeter Inhalt hat, haben einfache Rührwerke. Hat sich der Kalk nach etwa 8 Stunden gelöst, so wird die erhaltene sogen. Ansatzlauge in geschlossenen Kochgefässen auf etwa 110° mittels Dampf erwärmt, so dass sich der unlösliche Zuckerkalk abscheidet, worauf der gesammte Inhalt der Kochgefässe durch Filterpressen getrieben wird, welche mit Vorrichtungen zum Auslaugen der Kuchen mittels 110° heissen Wassers versehen sind. Man packt dann die Kuchen in Presstücher von Zwillich, in welchen dieselben mittels einer hydraulischen, mit Dampf geheizten Presse bei einem Drucke von 100 bis 150 Atm. nachgepresst werden. Die Ansatzlauge darf während des Filtrirens sich nicht unter 100° abkühlen, weshalb die Filterpressen vor dem Einlassen von Flüssigkeit mit Dampf angewärmt werden müssen.

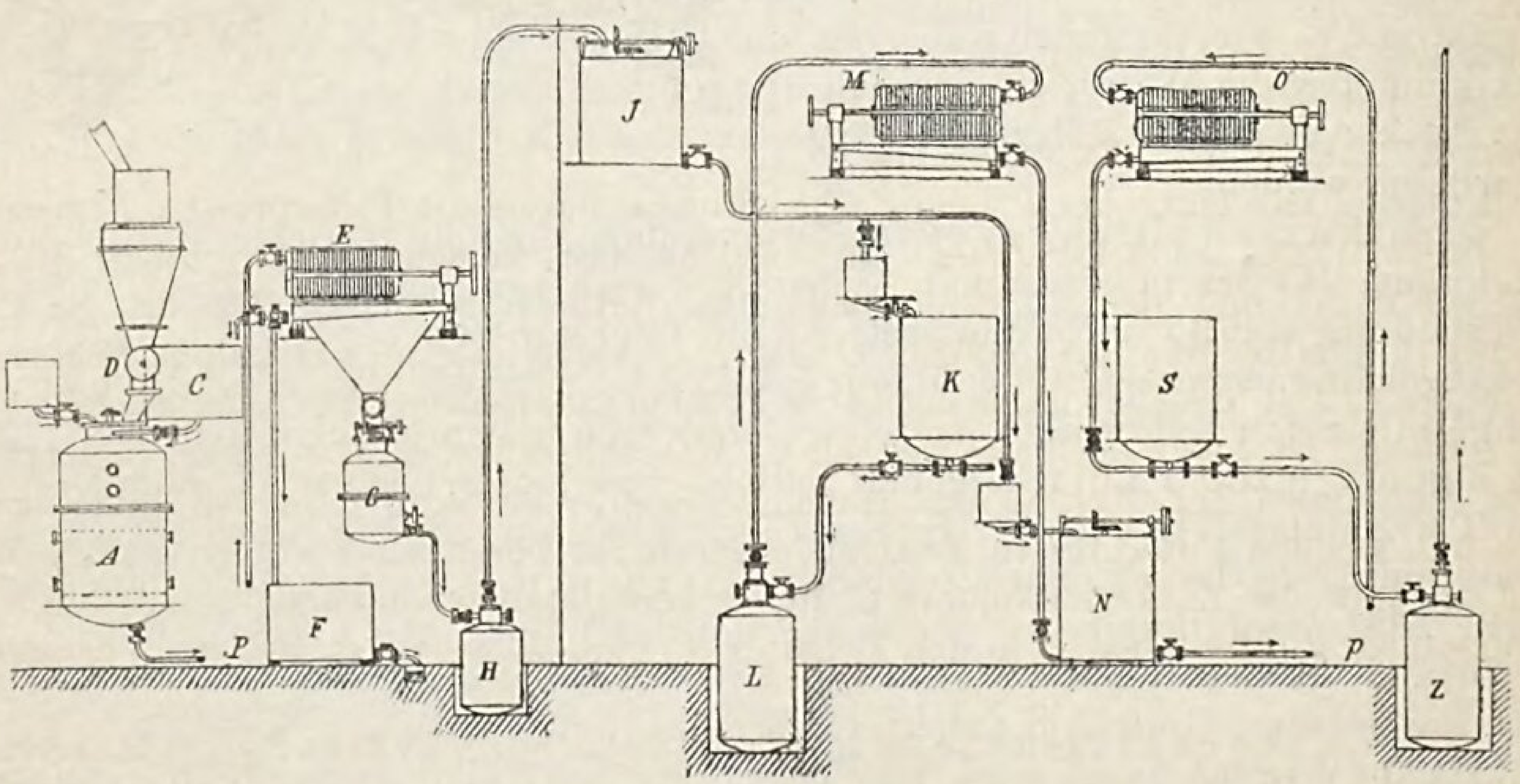
Die aus den Pressen ablaufende Mutterlauge wird abgekühlt und die dem ausgefällten Zuckerkalk entsprechende Menge Zucker in Form von Melasse und Kalk als Kalkbrei wieder zugefügt. Die so behandelte Mutterlauge rührt man bei gewöhnlicher Temperatur etwa 3 Stunden weiter, bis die Flüssigkeit mit Kalk gesättigt ist. Es ist dann die Mutterlauge durch „Substitution" von Melasse und Kalk der ursprünglichen Ansatzlauge im Procentgehalt an Zucker und Kalk gleich. Man erhitzt nun die Mutterlauge in den Kochgefässen, worauf ebenso wie vorhin bei der Erwärmung der Ansatzlauge sich unlöslicher Zuckerkalk ausscheidet, welcher abfiltrirt und abgepresst wird. Die darin enthaltene Zuckermenge entspricht dem gesammten Zucker, welchen man in der Melasse der Mutterlauge substituirte. Nun wiederholt man Substitution und Fällung mit derselben Mutterlauge so lange, bis die letztere durch die sich anhäufenden Nichtzuckerstoffe und Salze, nach 20- bis 25facher Wiederholung, nicht mehr zu verwenden ist. Die letzte Mutterlauge macht man zuckerarm, indem man nur Kalk nach jeder Fällung substituirt. Der gewonnene Zuckerkalk wird in einfachen Mischmaschinen mit Wasser zu einem Brei von 10° B. angerieben, mit Kohlensäure zersetzt und so wie saturirter Rübensaft auf Zucker weiter verarbeitet. Der Zuckerkalk kann auch im Wasser zu einem Brei von 30° B. verrieben und als Scheidemittel statt Kalk den grünen Rübensäften zugesetzt und mit diesen gemeinsam auf Zucker verarbeitet werden.

Zum Ausscheidungsverfahren verdünnt man die Melassen, Syrupe u. dgl. mit kaltem Wasser in einem mit Rührwerk versehenen Behälter. Die Temperatur dieser Lösung soll 35° nicht übersteigen, die Concentration derselben 6 bis 12 Proc. Zuckergehalt entsprechen. Von dieser kalten Zuckerlösung lässt man eine bestimmte Menge in ein mit Rührwerk versehenes Gefäss, Ansatzmaische genannt, fliessen und fügt auf je 100 Th. Zuckergehalt mittels eines Messcylinders (Tourniquet) 50 bis 100 Th. Kalkmehl, je nach der Beschaffenheit desselben, zur Bildung von Zuckerkalklösung hinzu, welche sehr rasch geschieht. Nun wird das Ganze mittels Pumpe durch sogen. Auslauge-Filterpressen gedrückt, um die Lösung von überschüssigem, nicht gelöstem Kalk zu trennen. Die von den Pressen ablaufende Zuckerkalklösung, Ansatz genannt, fliesst in Sammelbehälter. Da diese Flüssigkeit, welche sich bei der Kalkzugabe erwärmt haben kann, zu einer neuerlichen Kalkoperation bei Temperaturen unter 35° dienen soll, so wird dieselbe mittels Kühlvorrichtung auf die möglichst tiefste Temperatur gebracht. Der in die Sammelbehälter gelangte, genügend kalte Ansatz wird nun in ein zweites Gefäss (Zuckerkalkmaische) gebracht, dann wird das nöthige Kalkmehl eingerührt. Auf 100 Th. Zucker in der Lösung genügen für mittlere Kalksorten und bei Temperaturen unterhalb 35° meistentheils 65 Th. Kalkmehl zum Aus-

scheiden des Zuckers. Hat man kurze Zeit das erforderliche Kalkmehl in den Ansatz eingerührt, so fällt der Zucker sofort aus. Den Brei drückt man mittels Pumpe in eine zweite Gruppe von Auslauge-Filterpressen und trennt hier den ausgeschiedenen Zuckerkalk von der Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit, welche nun geringe Mengen Zucker, aber fast sämmtliche Nichtzucker enthält, geht entweder als Abfallflüssigkeit fort, oder man lässt sie noch ein zweites Mal denselben Weg laufen, welchen der Ansatz gemacht hat, und gibt auf 100 Th. Zucker in dieser Flüssigkeit ebenfalls etwa 65 Th. Kalkmehl in der Zuckerkalkmaische zu, fängt den Niederschlag in den Filterpressen auf und lässt dann diese ablaufende Restflüssigkeit als Abfall fortlaufen. Zum Entfernen der dem Zuckerkalke noch anhaftenden Flüssigkeit wird derselbe in den Filterpressen mit kaltem Wasser gereinigt und kann man das letzte dünne Auslaugewasser ebenfalls zum Verdünnen in der Melassemaische benutzen. Der in den Filterpressen zurückbleibende gewaschene Zuckerkalk wird aus den Pressen ausgeschlagen und in einer Nassmühle, etwa von der Construction der Zuckerkalkmühlen, wie solche bei bestehenden Melasseentzuckerungsverfahren in Verwendung sind, mit Rübensaft, Zuckerlösungen oder Wasser zu einem Breie verrieben und nun zur Trennung des Zuckers vom Kalke geschritten. In Rübenzuckerfabriken wird dieser Brei als Scheidematerial für rohe Rübensäfte verwendet, gemeinschaftlich saturirt und auf bekannte Weise gemeinsam auf Zucker verarbeitet. Es kann aber dieser Brei auch für sich allein saturirt und auf bekannte Weise auf Zucker verarbeitet werden. Da dieser Zuckerkalk, mit genügenden Mengen gelöstem freiem Zucker in Verbindung gebracht, rasch Kalkhydrat ausscheidet und eine lösliche Zuckerkalkverbindung bildet, so kann man, bevor man den Kalk mittels Säuren ausfällt, einen Theil desselben entfernen, wenn man den Zuckerkalkbrei in Zuckerlösungen oder Rübensaft einführt und vor der Carbonation den entstandenen Niederschlag durch Filtriren u. dgl. entfernt.

Zur Erläuterung des ganzen Verfahrens dient die schematische Fig. 275. In den zur Bildung und Fällung des Zuckerkalkes dienenden sogen. Kühlmaischer *A* gelangt

Fig. 275.



die Melasse aus dem Messgefässe *B*, während aus dem Behälter *C* Waschlauge der Zuckerkalkpressen zufliesst. Das durch ein Metallsieb mit 2000 Maschen auf 1 Quadratcentim. getriebene Kalkmehl geht durch das Messgefäss *D*, welches in gewöhnlicher Weise als Trommel mit 4 Flügeln ausgeführt wird, so dass der Raum

zwischen den Flügeln 4 Kilogrm. Mehl enthält. Der Kühlmaischer, welcher in Fig. 276 und 277 in $^1/_{50}$ n. Gr. dargestellt ist, besteht aus einem cylindrischen Gefässe mit eingesetzten Röhren *r*, welche von *a* nach *b* von Kühlwasser umflossen werden. Die in dem inneren weiteren Rohre befindliche Welle *c* trägt Flügel *d* und die Mischschraube *e*. Die Melasse wird durch das Rohr *f*, der Kalk durch das Rohr *g*, das Wasser bezieh. die Waschlauge durch die Stutzen *h* und *i* eingeführt; ausserdem kann kaltes Wasser durch den Stutzen *k* in die Schlangen *l* geleitet werden; diese sind mit zahlreichen feinen Löchern versehen, aus denen es herab regnet. Der gebildete Melassekalk wird durch das Ventil *m* abgelassen. Ferner ist der Apparat mit einigen Mannlöchern *n*, Augengläsern *o*, mit Thermometer *t*, Luftrohr *q*, Stutzen *z* zum Reinigen der Augengläser und Probirhahn *s* ausgerüstet. — Die Melasse wird, wie bereits erwähnt, mit Waschlauge oder Wasser so weit verdünnt, dass 25 Hektoliter Ansatzlauge von etwa 7 Proc. Zuckergehalt entstehen; nun kühlt man, indem man das Kühlwasser eintreten lässt und die Rührschraube *e* in Bewegung setzt, die Ansatzlauge so weit als möglich ab. Dann führt man durch das Flügelrad allmählich das Kalkmehl ein. Das Kühlwasser, von welchem man etwa das 6fache des Melassengewichtes gebraucht, tritt mit etwa 8° ein und mit 12° aus. Der gesammte Inhalt des Kühlmaischers wird nun mittels einer bei *P* befindlichen Pumpe durch die Filterpressen *E* gedrückt. In diesen fliesst zunächst Lauge ab, welche fast keinen Zucker enthält (0,5 bis 0,6 polarisirt) und deshalb sofort aus dem Betriebe scheidet. Da das Saccharat körnig krystallinische Beschaffenheit zeigt, so kann man es mit kaltem Wasser, in welchem es fast unlöslich ist, in denselben Pressen auswaschen. Die anfangs abfliessende Waschlauge lässt man ebenfalls weggehen, die schliesslich erhaltene aber benutzt man zum Verdünnen der Melasse und sammelt dieselbe einstweilen in den Behältern *F*. Das nun aus den Filterpressen kommende Saccharat bildet eine weisse sandige Masse und wird in der Zuckerkalkmühle *G* in Zuckerkalkmilch verwandelt und durch den Druckapparat (Montejus) *H* in den Behälter *J* gepresst, wo es zu weiterer Verwendung bereit steht.

Fig. 276.

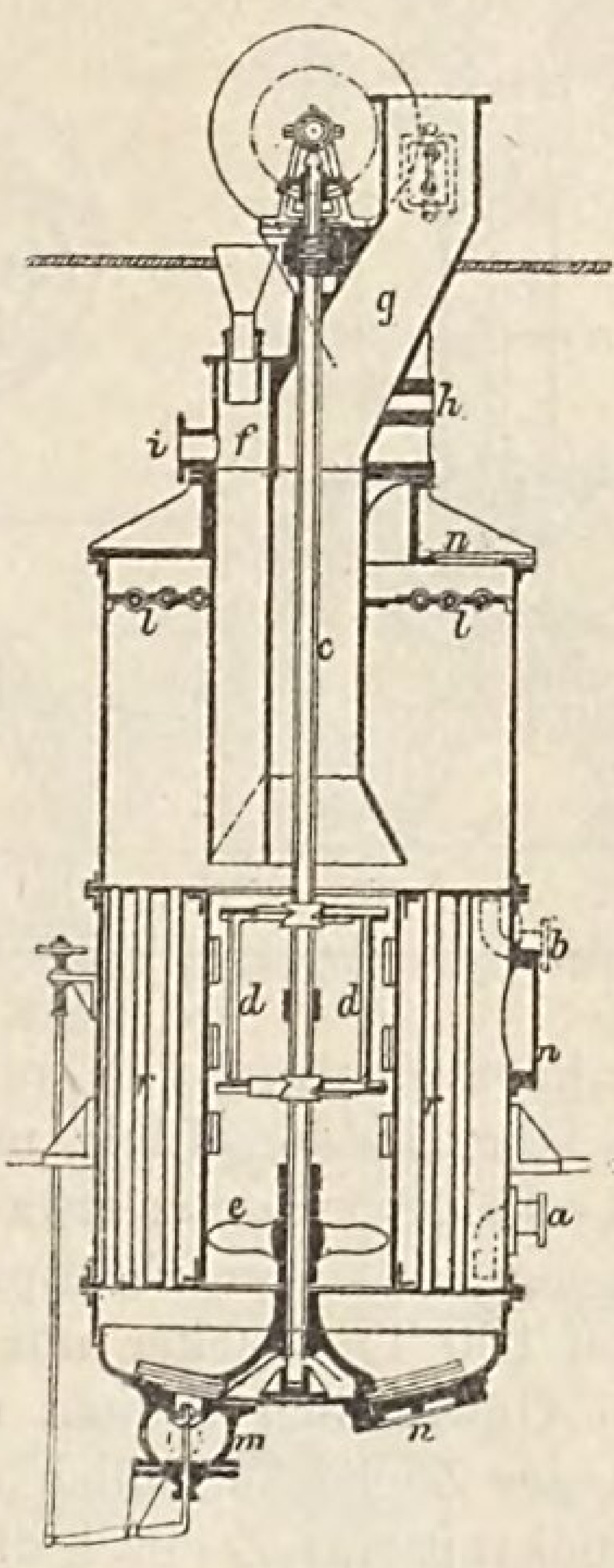
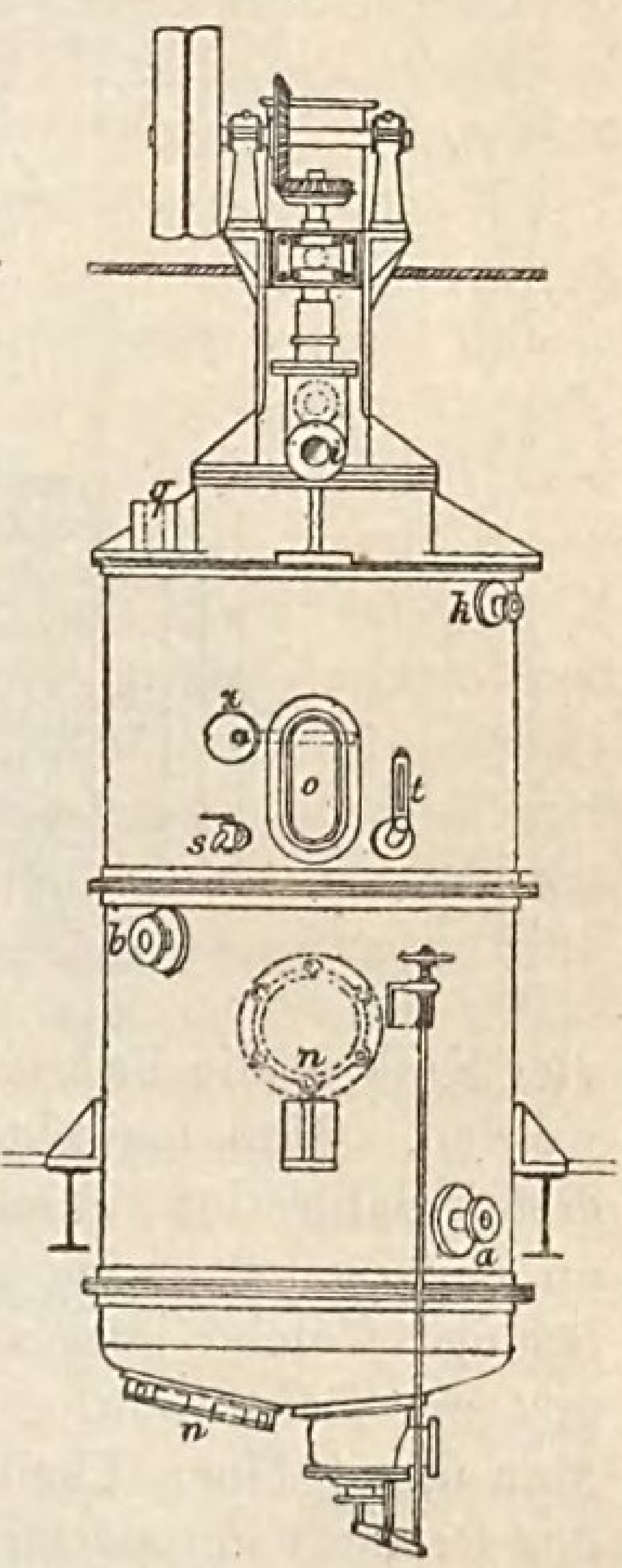


Fig. 277.



Die Zuckerkalkmühle ist in Fig. 278 bis 280 (S. 578) in $^1/_{50}$ n. Gr. besonders dargestellt. Die Förderschnecke *a*, welche unter den Filterpressen liegt, schafft den Zuckerkalk in den Rumpf *b*, welcher über der eigentlichen Reibe liegt. Wird Verdünnungsflüssigkeit gebraucht, so tritt diese bei *c* zu. Die Reibe ist nach Art der Kaffeemühlen construirt: eine kegelförmige gezahnte Scheibe *d* sitzt auf einer lothrechten Welle *e*, deren Spur durch den Hebel *g* gehoben werden kann, so dass die Zähne der Scheibe *d* genau gegen diejenigen des Randes *h* eingestellt werden können.

Das zerriebene Produkt gelangt in die wagerechte Maischtrommel *i*, wird hier tüchtig durchgearbeitet und bei *k* als fertige Kalkmilch abgezogen. Wird nur so viel Melasse verarbeitet, dass der Kalk in der Zuckerkalkmilch völlig zur Scheidung in der Rübenzuckerfabrik verwendet werden kann, so wird das Saccharat in der Mühle gleich mit Rübensaft gemischt. Wird aber so viel Melasse verarbeitet, dass auf diese Weise zu

Fig. 278. Fig. 279.

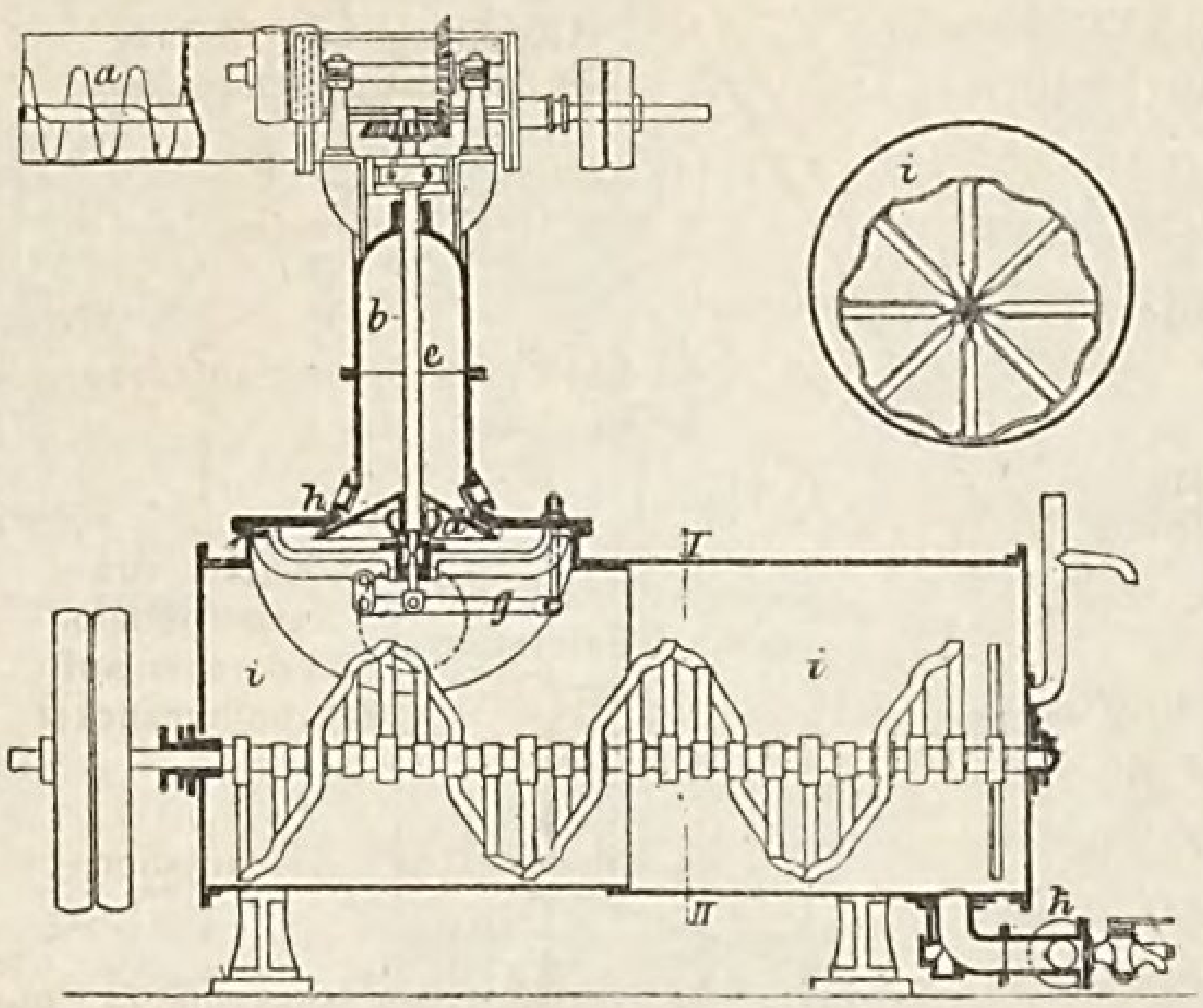
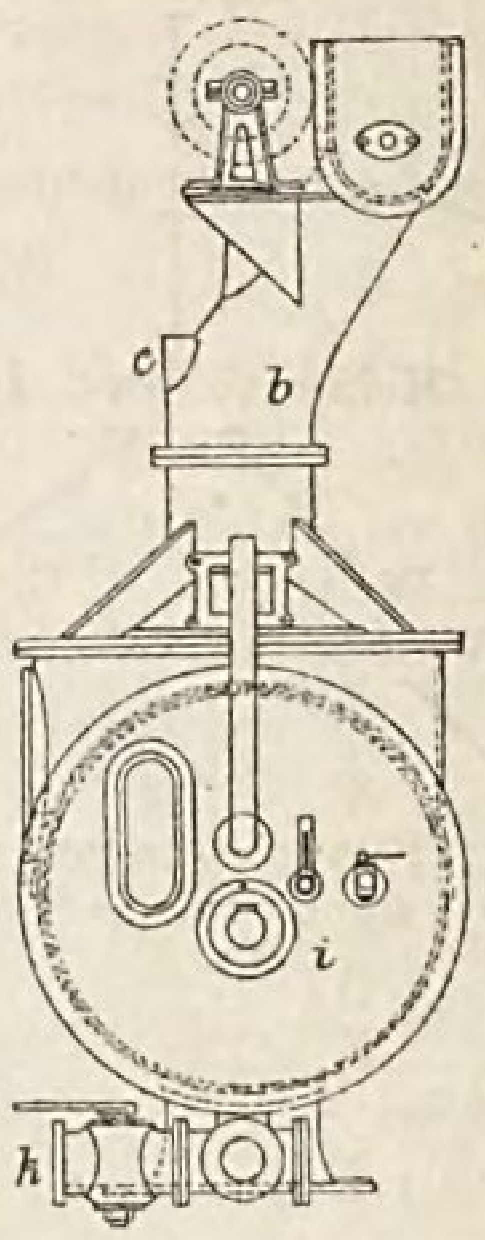


Fig. 280.

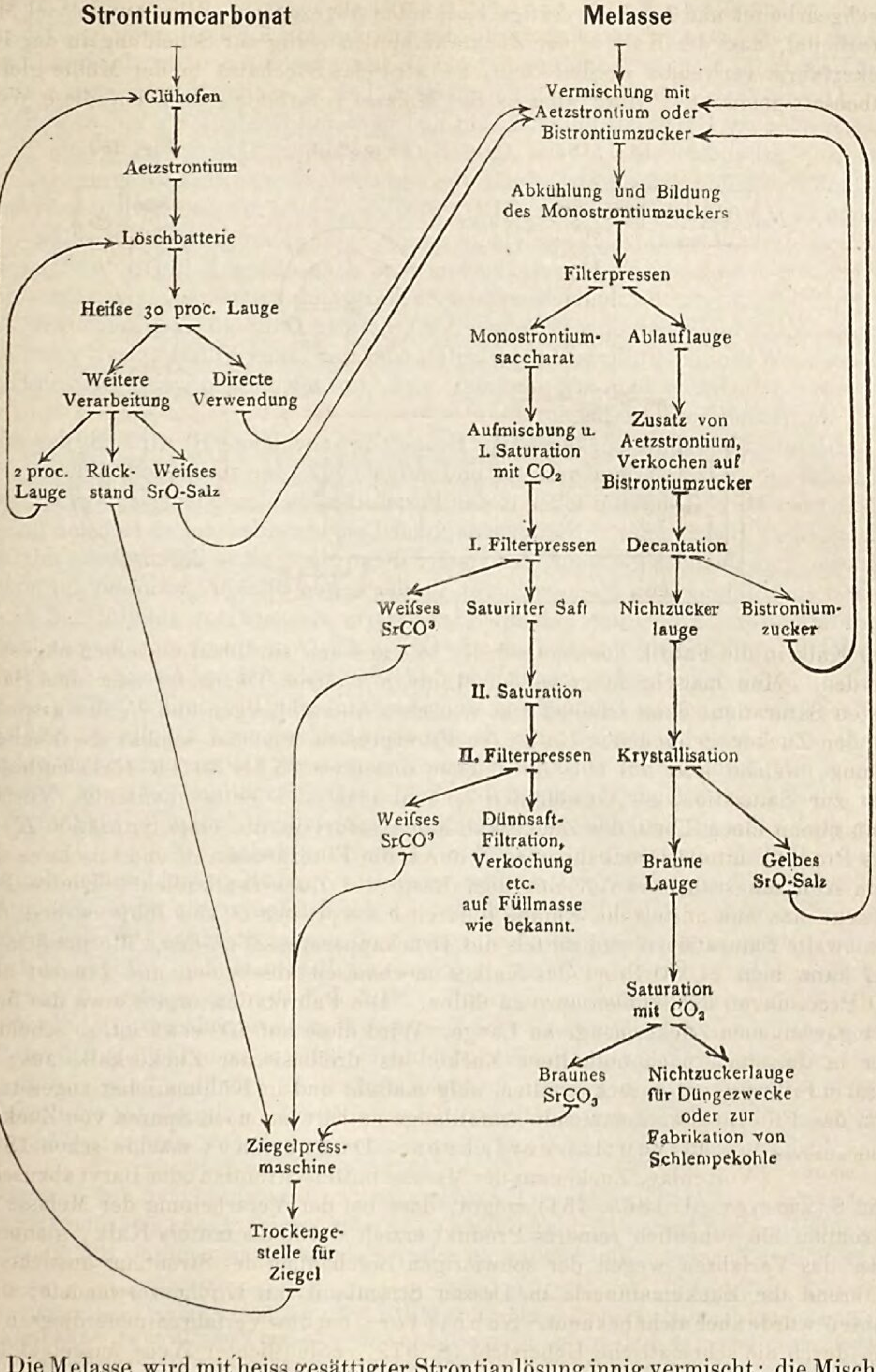


viel Kalk in die Fabrik kommen würde, so muss erst ein Theil desselben abgeschieden werden. Man maischt daher in der Mühle mit einem Dünnsafte oder dem Safte der ersten Saturation; dann scheidet man den etwa überschüssigen und $^2/_3$ des ursprünglich an den Zucker gebundenen Kalkes in Filterpressen aus und schickt die Zuckerkalklösung, welche jetzt auf 100 Th. Zucker nur etwa 25 bis 30 Th. Kalk enthält, nun erst zur Saturation. — Gewöhnlich bedient man sich eines gemischten Verfahrens. Man nimmt einen Theil der Zuckerkalkmilch sofort in die erste Saturation *K*, presst das Produkt mittels Druckapparate *L* durch die Filterpressen *M* und mischt es dann in dem Auflösungsrührwerke *N* mit dem Reste der Zuckerkalkmilch. Dieses Produkt schickt man nun mittels der Pumpe *p* durch Filterpressen *O* und führt es erst dann in die zweite Saturation *S* und mittels des Druckapparates *Z* zu den Filterpressen. Hierbei kann man bis 80 Proc. des Kalkes mechanisch abscheiden und braucht also nur 20 Proc. davon mit Kohlensäure zu fällen. Die Fabrikation ergibt etwa das 5,5fache der gewonnenen Zuckermenge an Lauge. Wird diese auf 70° erwärmt, so scheidet sich der in derselben noch enthaltene Zucker als dreibasischer Zuckerkalk aus; dieser wird in Filterpressen zurückgehalten, aufgemaischt und im Kühlmaischer zugesetzt. Die von den Filterpressen kommende Abfalllauge enthält nur noch Spuren von Zucker.

Strontianverfahren. **Strontianverfahren.** Dubrunfaut machte schon 1849 den Vorschlag, Zucker aus der Melasse mittels Strontian oder Baryt abzuscheiden, und Stammer (J. 1863. 451) zeigte, dass bei der Verarbeitung der Melasse mittels Strontian ein erheblich reineres Produkt erzielt werde als mittels Kalk, glaubte aber, dass das Verfahren wegen der schwierigen Beschaffung des Strontians aussichtslos sei, während die Zuckerraffinerie in Dessau Strontianit mit Erfolg verwendete; ihr Verfahren wurde aber nicht bekannt. Scheibler[1]) hat dies Verfahren neuerdings in folgender durch die schematische Uebersicht (S. 579) verdeutlichter Weise ausgebildet.

1) J. 1881. 700; 1882. 751; 1883. 752; 1884. 819; 1885 Art. Zucker.

Schematische Uebersicht des Zusammenhanges der Operationen bei dem Strontian-Verfahren.



Die Melasse wird mit heiss gesättigter Strontianlösung innig vermischt; die Mischung fliesst über einen Kühlapparat und gelangt von da in die Krystallisirbehälter, worin sie,

nöthigenfalls nach Zusatz von etwas Strontiummonosaccharat zur Anregung der Krystallisation, vollständig zu Monostrontiumzucker erstarrt. Die erstarrte Masse wird darauf durch Umrühren wieder verflüssigt und durch die Filterpressen getrieben, wodurch sie A. in Monostrontiumzucker, und B. in zuckerhaltige Ablauflauge zerlegt wird.

Die ausgewaschenen weissen Saccharatkuchen A aus den Filterpressen werden mit Wasser oder mit Rübensaft aufgemaischt und dann mit Kohlensäure nur so weit saturirt, dass eine Alkalität von 0,04 bis 0,06 SrO verbleibt. Hierauf erfolgt die Trennung des gefällten kohlensauren Strontiums von der entstandenen Zuckerlösung durch Filterpressen; der weisse Schlamm von $SrCO_3$ wird zu Ziegeln für den Brennofen verarbeitet, während der abfiltrirte Zuckersaft eine zweite Saturation erleidet, um völlig von SrO befreit zu werden. Nach dem Aufkochen wird dann abermals filtrirt, um den weissen $SrCO_3$-Schlamm von der nunmehr reinen Zuckerlösung zu trennen. Der Pressschlamm geht zur Ziegelpressmaschine, wogegen der erhaltene Dünnsaft nach seiner Filtration in bekannter Weise auf Füllmasse verarbeitet, oder vor seiner Filtration mit geschiedenem und saturirtem Rübendünnsaft vereinigt wird, um mit diesem weiter gemeinschaftlich der Verarbeitung zu unterliegen.

Die oben erwähnte zuckerhaltige Lauge (Zwischenlauge B) wird mit der erforderlichen Menge Aetzstrontium versetzt und aufgekocht; der vorhandene Zucker scheidet sich hierbei als Bistrontiumzucker in der Form eines dichten Niederschlags ab, welcher sich rasch zu Boden setzt. Niederschlag und Lauge werden am einfachsten durch Decantation von einander getrennt; der erstere dient sofort nach Vermischung mit Melasse wieder zur Bildung von Monosaccharat in der ersten Station, während die letztere in besondere grössere Behälter geleitet wird, worin sie zunächst abkühlt und dabei den Ueberschuss gelösten Strontiumsalzes: $Sr(OH)_2 . 8H_2O$ in Form gelber Krystalle absetzt. Nach 2 bis 3tägigem Stehen trennt man das gelbe Salz von der Lauge; das Salz findet wieder Verwendung zur Bildung von Monosaccharat oder Bistrontiumzucker, die braune entzuckerte Lauge aber wird unter Zusatz eines kohlensauren Alkalis mit Kohlensäure saturirt und dadurch aller noch vorhandene Strontian als kohlensaurer Strontian gefällt. Das hierbei entfallende braungefärbte kohlensaure Strontium geht zur Ziegelpressmaschine, während die davon getrennte Nichtzuckerlauge (Endlauge) für Düngezwecke oder zur Fabrikation von Schlempekohle Verwendung findet.

Die Gewinnung des Aetzstrontiums geschieht durch Kaustischbrennen des kohlensauren Strontians. Sowohl der käufliche, als der bei den vorhin besprochenen Operationen zurückgewonnene weisse oder braune kohlensaure Strontian, werden getrocknet und unter starkem Druck zu Ziegeln gepresst und diese nach dem völligen Austrocknen in die Kammern des Glühofens eingestellt. Nach dem Brennen werden die gewonnenen Aetzstrontiummassen gelöscht und eine heiss gesättigte Lauge dargestellt, die man zum Theil entweder direkt zu den Saccharatbildungen benutzt, zum Theil auf krystallisirtes Salz verarbeitet. Die bei dieser letzten Verarbeitung erhaltene kaltgesättigte Strontiumlösung dient wieder zum Löschen gebrannter Ziegel, während der erhaltene unlösliche Rückstand entweder zur Ziegelpressmaschine zurückgeht, oder verworfen wird.

Kandiszucker. Mit dem Namen Kandiszucker bezeichnet man den in grossen gut ausgebildeten und harten (farblosen oder mehr oder weniger braun gefärbten) Krystallen dargestellten Zucker. Man benutzt zu seiner Fabrikation namentlich Rohrzucker.

Der zur Darstellung von Kandiszucker dienende Zucker wird mit 3 bis 4 Proc. feiner Knochenkohle, dann mit Eiweiss geklärt und filtrirt. Ist das Klärsel klar, so schreitet man zum Kochen, wozu man gewöhnlich eine Schaukelpfanne über freiem Feuer benutzt. Aus den Kühlern gelangt das verkochte Klärsel sofort in die Krystallisirgefässe; letztere sind von Kupfer oder von lackirtem Eisenblech. Die Wände dieser Gefässe sind in acht oder zehn Reihen durchlöchert, um Fäden durchziehen zu können, welche in den Krystallisirgefässen horizontal und in gleich-

mässiger Entfernung ausgespannt sind. In Hamburg, wo der Kandis sonst und noch jetzt fast ausschliesslich von einzelnen Arbeitern gemacht wird, lässt man das vorgekochte und vorgewärmte Klärsel in kupfernen Töpfen krystallisiren, die ebenfalls an den Seiten Löcher haben, durch welche sechs Reihen Fäden (3 Centimeter vom Boden der Töpfe bis oben) horizontal ausgespannt sind. Nachdem die Töpfe vorgerichtet sind, umklebt man den Topf äusserlich mit Stärkekleister und Papier, damit kein Syrup durch die Oeffnungen dringt, füllt das Klärsel ein und überlässt sie sich selbst. Bei braunem Kandis kann man das Verkleistern umgehen, weil der Syrup Consistenz genug besitzt, um nicht durch die feinen Oeffnungen abzufliessen und ausserdem auch die Oeffnungen bald durch kleine Kandiskrystalle verschlossen werden. Bei Anwendung von grossen Krystallisirgefässen verstopft man die Oeffnungen mit einem dicken Brei aus feinem Thon, Asche und Rindsblut. Die Temperatur in der Trockenstube wird anfänglich auf 75° erhalten, nach Verlauf von 6 Tagen steht sie noch auf 45 bis 50° und in 8 bis 10 Tagen ist die Krystallisation beendigt. Während des Krystallisirens ist jede Erschütterung, jeder Luftzug, welcher der regelmässigen Bildung der Krystalle hinderlich wäre, zu vermeiden. Nach beendigter Krystallisation wird der Kandis herausgenommen und von der oben befindlichen schwachen Krystallrinde, dem Dexel, und von dem Syrup (dem Kandisstörzel) durch Umstürzen über ein Reservoir befreit, über welchem ein Sieb liegt. Darauf wird der Kandis gespült, d. h. man füllt das Krystallisirgefäss mit schwachem Kalkwasser an und schüttelt, bis der den Krystallen adhärirende Syrup abgewaschen ist, worauf man das Spülwasser ausleert und vollständig abfliessen lässt. Das Spülwasser muss lauwarm angewendet werden, zu kalt würde es ein Springen der Krystalle veranlassen, zu heiss würden die Krystalle erblinden. Nachdem alles Spülwasser abgelaufen ist, löscht man die Krystallisationsgefässe, indem man sie umgestürzt auf eine ebene Steinplatte bringt und von aussen klopft, bis der Zucker losgelöst ist. Wo man die Fäden zum Krystallisiren verwendet, löst man aussen die Zwirnfäden, worauf der Kandis leicht auf ein untergebreitetes Tuch fällt. Man kann auch den Kandis von den Wänden der Krystallisirgefässe dadurch lösen, dass man letztere einige Augenblicke in siedendes Wasser taucht. Der so erhaltene Kandis ist, nachdem er etwa einen Tag lang getrocknet worden war, fertige Handelswaare. Man unterscheidet drei Sorten Kandiszucker, den weissen, aus vollkommen weissen, fast wasserhellen Krystallen bestehend, den gelben, dessen Krystalle eine strohgelbe Farbe besitzen, und den braunen, von einer dem gewöhnlichen Rohrzucker ähnlichen Farbe. Im französischen Flandern fabricirt man auch schwarzen Kandis, dort unter dem Namen *Sucre de Boerhave* bekannt. Zur Fabrikation des braunen Kandis dient Rohzucker mittlerer Qualität, für gelben Kandis wendet man gedeckten Zucker an, für den weissen endlich raffinirten Zucker. Die Hauptanwendung des weissen Kandis besteht in der Bereitung des sogenannten „Liqueur", einer Lösung von Kandis in Wein und Cognac, die in der Champagnerfabrikation eine grosse Rolle spielt, ferner verwendet man ihn in allen Fällen, wo es sich um die Herstellung einer klaren Zuckerlösung ohne Klärung handelt. Den gelben Kandis benutzt man in Belgien und in einigen Gegenden Deutschlands zum Versüssen von Thee und Kaffee. Grosse Mengen des braunen und gelben Kandis werden endlich als Heilmittel bei katarrhalischen Erkrankungen verbraucht; es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass zu diesem Zwecke diejenigen Kandissorten vorzuziehen sind, deren Krystalle nichtkrystallisirbaren Zucker (Schleimzucker, Levulose, Chylariose) in grösserer Menge (nach Weitz 1,75 bis 2,75 Proc.) einschliessen.

Die Gesammtproduktion an Rohrzucker betrug 1880 etwa 2 140 000 Tonnen:

Cuba	700 000
Portorico	80 000
Englisch, dänisch und holländisch Westindien	250 000
Java	200 000
Brasilien	170 000
Manila	130 000
China	120 000
Mauritius	100 000
Martinique und Guadeloupe	100 000
Louisiana	75 000
Peru	50 000
Aegypten	40 000
Centralamerika und Mexiko	40 000
Réunion	30 000
Britisch Indien und Penang	30 000
Honolulu	10 000
Natal	10 000
Australien	5 000
	2 140 000

Im J. 1884 hat sich die Produktion in den Vereinigten Staaten auf 135000, Java 375000, China 244000, Brasilien über 300000 Tonnen gehoben, die auf Cuba etwas vermindert, so dass die Gesammtproduktion etwa 2500000 Tonnen beträgt (vgl. J. 1885. Art. Zucker).

Die Rübenzuckerproduktion betrug 1884/85 in

Deutschland	1123000 Tonnen
Oesterreich etwa	460000
Frankreich	314000
Russland	369000
Belgien	88500
Holland	38000
Dänemark	14500
	2407000

Ferner

Palmenzucker etwa	12000 Tonnen
Ahornzucker	25000
Sorghumzucker	3000

C. Dextrose[1]).

Vorkommen, Zusammensetzung und Eigenschaften. Die Dextrose (Kartoffelzucker, Stärkezucker, Traubenzucker Glykose von γλυκύς) ist eine feste Zuckerart, die sich neben einem flüssigen, nicht krystallisirbaren Zucker, der Levulose oder Chylariose (von χυλάριον, Syrup) in vielen süssen Früchten, neben Rohrzucker im Honig findet und sich auf chemischem Wege bildet

a) durch Umwandlung der Stärke, des Dextrins, der Maltose, des Rohrzuckers, des Gummis und Parabins durch verdünnte Säuren;

b) durch Behandeln von Cellulose und ähnlichen Pflanzenstoffen mit verdünnten Säuren;

c) durch Spaltung gewisser Stoffe der organischen Chemie (der sogenannten Glykoside) wie des Amygdalins, Salicins, Populins, Quercitrins u. s. w., welche durch die Einwirkung von verdünnten Säuren, in Zucker und in andere Substanzen zerfallen.

Die Dextrose findet sich (neben Levulose) in den Obstsorten in folgender Menge (in Mittelzahlen ausgedrückt):

Pfirsiche	1,57	Proc.	Zwetschen	6,26	Proc.
Aprikosen	1,80	„	Stachelbeeren	7,15	„
Pflaumen	2,12	„	Birnensorten	8,02 bis 10,8	„
Reineclauden	3,12	„	Aepfel	7,28 bis 8,04	„
Mirabellen	3,58	„	Sauerkirschen	8,77	„
Himbeeren	4,00	„	Maulbeeren	9,19	„
Brombeeren	4,44	„	Süsskirschen	10,79	„
Erdbeeren und Heidelbeeren	5,73 bis 5,78	„	Trauben	14,93	„
Johannisbeeren	6,10	„			

Die Dextrose $C_6H_{12}O_6$, H_2O, krystallisirt aus einer wässerigen Lösung in hemisphärischen Warzen oder in blumenkohlähnlichen Gestalten. Sie ist weniger leicht löslich in Wasser, als der Rohrzucker; sie bedarf zu ihrer Lösung $1^1/_3$ Th. seines Gewichtes kalten Wassers; in kochendem Wasser ist sie in allen Verhältnissen löslich und es bildet sich ein Syrup, der zwar zuckersüss schmeckt, welcher sich aber nicht in Fäden ziehen lässt, wie der Rohrzuckersyrup. Man braucht 2,5 Mal so viel Dextrose als Rohrzucker, um der nämlichen Menge Wasser die gleiche Süssigkeit zu ertheilen, während die Levulose wenigstens eine ebenso grosse versüssende Wirkung ausübt, als der Rohrzucker. Bei 120° hat die Dextrose die Formel $C_6H_{12}O_6$. Bei 140° verliert sie unter

1) J. 1880. 540; 1881. 583; 1882. 687; 1883. 672; 1884. 745 u. 759.

Schmelzen von neuem Wasser und geht in Glycosan $C_6H_{10}O_5$ über, welches kaum noch süss schmeckt und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Dextrose übergeht. Bei noch höherer Temperatur bildet sich Caramel. Mit ätzenden Alkalien erhitzt, wird die Dextroselösung schon bei 60 bis 70° unter Bildung von Aldehydharz und humusähnlichen Stoffen zersetzt. Eine mit Kali versetzte Dextroselösung reducirt in der Siedehitze Kupferoxydhydrat zu Kupferoxydul, Silberoxyd zu metallischem Silber, Goldchlorid zu metallischem Gold. Eine Mischung von Ferridcyankalium und Kali zersetzt beim Erhitzen die Dextrose unter Entfärbung der vorher gelb gefärbten Flüssigkeit. Unter dem Einflusse der Fermente erleidet die Dextrose mannichfache Umwandlungen; die Produkte wechseln je nach der Natur der Fermente und den Bedingungen, unter denen man arbeitet. Die Hefe, sowie sie sich bei der Gährung der Bierwürze bildet, zerlegt die Dextrose hauptsächlich in Alkohol und Kohlensäure. 100 Th. Dextrose geben 51,11 Th. Alkohol und 48,89 Th. Kohlensäure.

Darstellung der Dextrose. Man stellt die Dextrose dar a) aus den Trauben, b) aus Stärke und selten aus Holz und ähnlichen Pflanzensubstanzen.

Um Dextrose aus Trauben darzustellen, wird der Saft aus weissen Trauben geschwefelt, damit er sich länger halte und sich durch Absetzen kläre; der geklärte Most wird in einem Kessel mässig erwärmt und mit Marmor oder Kreide (nicht mit gebranntem Kalk) oder gemahlenem Witherit (Baryumcarbonat) versetzt, um einen Theil der Weinsäure zu neutralisiren, dann bis zum Sieden erhitzt und 24 Stunden ruhig stehen gelassen, damit die unlöslichen Kalksalze sich absetzen. Darauf klärt man den Most mit Rindsblut (auf 100 Liter Most 2 bis 3 Liter Blut), schäumt ab und dampft den Most bis auf 26° B. ein. Nachdem er einige Zeit in Fässern sich selbst überlassen blieb, giesst man ihn von den ausgeschiedenen Unreinigkeiten ab und kocht ihn bis auf 34° B. ein, wodurch ein Syrup gewonnen wird, der zu den meisten Zwecken, zu denen man den wirklichen Traubenzucker (ein Gemisch von Dextrose mit Levulose) anzuwenden pflegt, anwendbar ist. Will man jedoch festen Traubenzucker (d. i. Dextrose) daraus darstellen, so bringt man noch stärker eingekochten Syrup in Krystallisirgefässe, in welchen sich nach 3 bis 4 Wochen körnige Krystalle abgeschieden haben, die man, um die nicht krystallisirende Levulose abzuscheiden, in Zuckerhutformen bringt und dann durch Decken mit reiner Traubenzuckerlösung die Levulose verdrängt oder in den Schleudern behandelt. Im Kleinen trennt man die Levulose, indem man den feuchten Krystallbrei auf Platten von geglühtem Porzellan oder Ziegel oder unter die Filterpresse bringt.

1000	Gewichtstheile	Trauben geben
800	„	Most
200	„	Syrup
140	„	rohen Traubenzucker
60 bis 70	„	reinen Traubenzucker.

Stärkezucker. Die Dextrose aus Stärke (Stärkezucker, Kartoffelzucker) ist die wichtigste und diejenige Traubenzuckerart, die allein fabrikmässig dargestellt wird. Sie kommt im Handel in vier verschiedenen Formen vor: als Stärkesyrup, als fester Zucker, als gekörnter Zucker und als zähflüssige Masse, die im französischen Handel den Namen *Sirop impondérable* führt[1]). Die Bereitung des Zuckers aus Stärke, durchweg Kartoffelstärke, und verdünnter Schwefelsäure (nach dem Verfahren von Kirchhof 1811) zerfällt in folgende Operationen:

a) Das Kochen des Stärkemehls mit verdünnter Schwefelsäure geschieht mit Hülfe von Wasserdämpfen, welche in die Kochbottiche geführt werden. Im Kleinen wendet man zweckmässig Bleikessel an, welche unten in eine eiserne Pfanne eingelassen sind. Man erhitzt die erforderliche Menge Wasser bis zum Sieden und trägt dann in dasselbe die Schwefelsäure ein, welche man vorher mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt hat. Dann bringt man bei lebhaftem Sieden die mit Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit angerührte Stärke hinzu und rührt hastig um, um so viel als möglich die Kleisterbildung zu umgehen. Nachdem alle Stärke eingetragen ist, wird so lange eingekocht, bis alle Stärke verschwunden ist.

1) Zur Darstellung dieses Stärkesyrups wird die Concentration der Zuckerlösung so weit getrieben, dass dieselbe nach dem Erkalten als eine zähflüssige Masse erscheint, in welche die Saccharometerspindel nicht mehr einsinkt. Daher die eigenthümliche Bezeichnung: „unwägbarer Syrup“.

Bekanntlich geht die Stärke zuerst in Dextrin und dann erst in Zucker über, ersteres geschieht sofort, letzteres dagegen erst durch längere Zeit fortgesetztes Kochen. Um den Zeitpunkt, wo die Neutralisation der Schwefelsäure vorgenommen werden kann, richtig zu treffen, bedient man sich der Alkoholprobe, die sich auf die Unlöslichkeit des Dextrins in alkoholischen Flüssigkeiten gründet. Man nimmt dazu auf 1 Th. der zu prüfenden Zuckerlösung 6 Th. absoluten Alkohols; ist kein Dextrin mehr vorhanden, so bildet sich kein Niederschlag, sondern nur eine schwache Trübung. Die hier und da vorgeschlagene Jodprobe ist ohne Nutzen, da sie nur anzeigen kann, dass sich das Stärkemehl in Dextrin verwandelt habe, aus welchem sich erst bei weiterem Kochen Zucker bildet. In der Regel nimmt man gegenwärtig auf 100 Kilogrm. Stärkemehl 2 Kilogrm. Schwefelsäure und 300 bis 400 Liter Wasser, wenn Syrup dargestellt werden soll; für die Bereitung von festem Stärkezucker erhöht man die Menge der Schwefelsäure bis auf 4 Kilogrm., um die Kochzeit abzukürzen.

Handelt es sich nach Versuchen von Allihn darum, in möglichst kurzer Zeit eine möglichst beträchtliche Verzuckerung zu erzielen, so empfiehlt sich die Anwendung von 1procentiger Schwefelsäure bei 108^{0}, welche in 4 Stunden, oder bei 114^{0}, welche in 3 Stunden etwa 90 Proc. Stärke in Zucker überführt. Es würde sich unter Einhaltung dieser Versuchsbedingungen, wenn das Reactionsprodukt so weit eingedampft wird, dass es nach dem Erkalten erstarrt, ein Zucker ergeben, welcher auf 10 Th. reinen Traubenzucker 1 Th. unverzuckerte Substanz (Dextrin) enthält. Dies wäre aber ein sehr günstiges Resultat gegenüber dem käuflichen Stärkezucker, in welchem auf die gleiche Menge reinen Traubenzuckers durchschnittlich 3mal so viel Dextrin kommt. Ueberdies lässt sich ein unter obigen Verhältnissen erhaltener Zucker leicht noch weiter reinigen, da er nicht die seifenartige Beschaffenheit des käuflichen Stärkezuckers besitzt, sondern einen ziemlich festen, krystallinischen Kuchen darstellt. Durch Abwaschen mit Alkohol oder Abpressen gelingt es leicht, ihn von dem grössten Theile des anhängenden Dextrinsyrups zu befreien.

Die eigenthümliche Verzögerung der Verzuckerung gegen Ende des Processes ist noch nicht genügend erklärt. John (1815) vertritt die Ansicht, dass bei der Verzuckerung die Schwefelsäure zersetzt wird, so dass also nach seiner Ansicht gegen Ende der Reaction keine Säure mehr vorhanden wäre; doch fand Allihn nach mehrstündlicher Einwirkung noch dieselbe Menge freier Säure als vorher, so dass also die Säure bei der Verzuckerung keine Veränderung erleidet. — Musculus ist der Ansicht, dass der schon gebildete Zucker hemmend auf die weitere Verzuckerung des Dextrins einwirke, entsprechend der Einwirkung der Diastase auf Stärke. Im letzteren Falle ist es allerdings die Anwesenheit der Maltose, welche verhindert, dass die Verzuckerung eine gewisse Grenze überschreitet; denn die Umwandlung geht wieder weiter, sobald der Zucker durch Gährung entfernt wird. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser Einfluss des Zuckers auch bei der Einwirkung von verdünnten Säuren zur Geltung kommt; indessen lässt sich durch ihn allein die Verzögerung nicht erklären. Der hauptsächlichste Grund der Verlangsamung des Verzuckerungsprocesses wird vielmehr in einer verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen den Angriff der verdünnten Schwefelsäure zu suchen sein. Es lässt sich sehr wohl denken, dass die Dextrine, welche auch sonst in mannigfacher Beziehung ungleichartig sind, sich gegen verdünnte Säuren verschieden verhalten, dass das eine Dextrin leichter, das andere schwieriger in Zucker übergeführt wird.

b) Das Abscheiden der Schwefelsäure aus der Zuckerflüssigkeit geschieht durch Baryt oder durch Kalk, welche beide mit der Schwefelsäure unlösliche Salze bilden, die sich am Boden des Neutralisationsgefässes absetzen, so dass die darüber stehende Flüssigkeit nach einiger Zeit klar abgezapft werden kann. Der Baryt wird als Baryumcarbonat angewendet und ist ohne Zweifel das beste Neutralisationsmittel, da das entstandene Baryumsulfat vollkommen unlöslich ist, sich schnell und vollständig ablagert. Leider gestatten es nur selten die örtlichen Verhältnisse, sich des Baryts zu bedienen. Der Kalk ist das gebräuchlichste Neutralisationsmittel, doch ist der sich bildende Gyps in Wasser nicht ganz unlöslich. Man wendet den Kalk an als Aetzkalk, Kreide und Marmor. Die Neutralisation wird am zweckmässigsten im Kochbottiche selbst und mit der noch heissen Zuckerlösung vorgenommen. Nachdem aller Kalk eingetragen worden und die Flüssigkeit auf Zusatz von neuem Marmor nicht mehr aufbraust, prüft man mit Lakmuspapier. Die Neutralisation ist aber keineswegs vollkommen erfolgt, wenn blaues Lakmuspapier sich nicht mehr röthet, und eine Probe mit Lakmustinktur, welche weit empfindlicher ist als das damit getränkte Papier, wird oft das Gegentheil beweisen, und wird man nach dem Eindampfen der Flüssigkeit, wobei die Schwefelsäure mehr concentrirt wurde, finden,

dass der auf 26° B. gebrachte Syrup wieder sauer reagirt, so dass man von Neuem zu neutralisiren genöthigt ist. Um alle Schwefelsäure zu sättigen, ist es vortheilhaft, sobald Lakmuspapier keine freie Säure mehr anzeigt, für je 10 Kilogramm der angewendeten Schwefelsäure 250 bis 500 Grm. Baryumcarbonat in die Flüssigkeit einzurühren, welches die letzten Säurereste hinwegnimmt.

c) Zum Eindampfen und Reinigen der so erhaltenen Dextroselösung dampft man die Flüssigkeit in flachen kupfernen Kesseln bei gelindem Feuer, am besten durch Wasserdämpfe ein; es scheiden sich dabei Gyps und andere Unreinigkeiten, letzteres als Schaum aus, welche entfernt werden. Die bis auf 15 bis 16° B. eingekochte Flüssigkeit wird über Knochenkohle filtrirt, der filtrirte Syrup wird, wenn er nicht in Form von Syrup in den Handel kommen soll, durch eine Saftpumpe in grosse Behälter geleitet, aus welchen er in die Abdampfpfannen, in neuerer Zeit meist Vacuumpfannen, fliesst, in welchen er durch Dampf bis auf 30° abgedampft wird, wobei sich von Neuem Gyps abscheidet, der von der Flüssigkeit getrennt werden muss. — Beabsichtigt man die Darstellung von festem Zucker, so dampft man den Syrup in flachen Gefässen bis auf 40 bis 41° B. ab und bringt ihn dann in Krystallisirpfannen; sobald die Krystallisation begonnen hat, wird die körnige Flüssigkeit in Fässer gefüllt, in denen sie nach einiger Zeit gänzlich fest wird. Auf diese Weise lässt sich jedoch nur ein sehr untergeordnetes und unreines Produkt erhalten, das namentlich zur Bereitung von künstlichem Weine nicht anwendbar ist. Ein schöneres und weisseres Fabrikat erhält man, wenn man die Melasse von den Traubenzuckerkrystallen trennt. Zu diesem Zwecke bringt man den durch Thierkohle unter Anwendung der Filterpresse filtrirten Saft, aus welchem sich durch Absetzenlassen ein Theil des Gypses abgeschieden hat, in gewöhnliche Weinfässer. Der untere Boden ist mit 12 bis 24 Löchern versehen, welche mit hölzernen Zapfen verschlossen sind. Nach 8 bis 10 Tagen ist das Fass mit in der Flüssigkeit zerstreuten Krystallanhäufungen erfüllt; man entfernt nun die Zapfen und lässt die Melasse abfliessen, wobei man nach und nach die Fässer neigt. Der so erhaltene Zucker wird auf Gypsplatten gelegt und in Trockenstuben gebracht, welche die Melasse zum grössten Theile absorbiren. Die trockene Masse wird gesiebt und das Pulver entweder in Zuckerhutformen gepresst oder als Pulver in Fässer und Kisten gebracht.

Zusammensetzung des Stärkezuckers. Die Zusammensetzung des Stärkezuckers, wie er im Handel sich findet, ist eine sehr verschiedene. Während indessen vor wenig Jahren noch der käufliche Stärkezucker nur 50 Proc. Zucker, 32,5 Proc. fremde Stoffe und 17,5 Proc. Wasser enthielt, kommt in neuerer Zeit der Stärkezucker in grösserer Reinheit vor.

Reiner Stärkezucker. Der bisher erzeugte Stärkezucker enthält ausser Wasser 20 bis 30 Proc. unkrystallisirbare und unvergährbare Stoffe von gummiartiger Natur. Um hieraus einen reinen Stärkezucker mit krystallischem Gefüge herzustellen, empfiehlt Soxhlet die Verflüssigung und Entfernung der genannten Stoffe unter Zuhilfenahme von Aethyl- und Methylalkohol und die Krystallisation von Traubenzucker durch Herstellung eines passend concentrirten gereinigten Syrups, welchen man bei einer Temperatur von mehr als 30° erstarren lässt. Man schmilzt festen Stärkezucker im Wasser- oder Dampfbad und mischt den erhaltenen Syrup mit 70 bis 80 Proc. Weingeist von 80° Tr. oder reinem unverdünntem Holzgeist. Diese dünn syrupöse Masse wird mit gepulvertem Stärkezucker gemischt und an einem nicht zu kalten Ort 8 Tage lang der Erstarrung überlassen, während welcher Zeit die Masse oft umgerührt werden muss. Dasselbe kann auch mit noch nicht erstarrtem Syrup, welcher für die Gewinnung von festem Stärkezucker dargestellt wurde, geschehen und kann man auch den einen oder den anderen Syrup so weit erstarren lassen, dass er sich noch kneten lässt, und ihn dann mit den angegebenen Mengen Weingeist oder Holzgeist mittels passender Vorrichtungen innig mischen. Der Wassergehalt der Flüssigkeit muss so gross sein, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Abscheidung eines flüssigeren Theiles erfolgt. Für einen stark eingedampften Zuckersyrup kann man einen mehr verdünnten Spiritus und für einen dünneren Syrup einen stärkeren Spiritus anwenden. Der auf die beschriebene Weise erhaltene Krystallbrei wird mit Hilfe einer sehr kräftigen Filterpresse oder hydraulischen Presse stark ausgedrückt und in einer Centrifuge geschleudert. Ein weiteres Aussüssen oder Ausdecken mit den Verdünnungsflüssigkeiten ist sehr empfehlenswerth. Alle diese Operationen werden, so weit als möglich, in geschlossenen Gefässen ausgeführt, um Alkoholverluste durch Verdampfung zu vermeiden. Der Alkohol wird von

den trockenen und pulverigen Presskuchen oder den geschleuderten Massen durch Abdestilliren im Vacuum getrennt und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Der entgeistete Syrup wird mit Wasser gemischt, mit Knochenkohle entfärbt und in der Vacuumpfanne bei einer Temperatur von nicht mehr als 60° eingedampft.

Nach J. Steiner (J. 1879. 769) hatten vier Stärkezuckersorten folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile	I	II	III	IV
Wasser	15,50	6,00	13,30	7,60
Asche	0,30	2,50	0,40	1,10
Dextrose	45,40	26,50	76,00	—
Maltose	28,00	40,30	5,00	42,60
Dextrin	9,30	15,90	—	39,80
Kohlenhydrate	1,50	7,00	5,30	8,90
Proteïnsubstanzen	Spuren	1,80	0,20	—
Säure = SO_3	0,08	0,03	0,05	—
Jodreaction	—	deutlich blaue	—	—
Mikroskop. Befund	rein	Stärkekörner	rein	rein

Probe I aus einer deutschen Fabrik ist weiss und weich, die übrigen Proben sind aus englischen Fabriken, und zwar ist II durch Behandeln von Mais mit Schwefelsäure unter hohem Drucke hergestellt und wie IV zähe, III dagegen fest.

C. Neubauer, welcher 1875 eine Anzahl deutscher Stärkezuckersorten untersuchte, fand im Durchschnitt

vergährbaren Zucker	61,08
unvergährbare Substanzen	20,54
Asche, grösstentheils Gyps	0,34
Wasser	18,04
	100,00

Sieben (J. 1884. 751) fand folgende Zusammensetzung des Stärkezuckersyrups:

Traubenzucker	21,70
Maltose	15,80
Dextrin	41,96
Wasser	20,10
Asche	0,30
	99,86

Die in den Vereinigten Staaten aus Maisstärke mit Schwefelsäure, seltener mit Oxalsäure hergestellten Produkte haben folgende Zusammensetzung:

	Syrup	Fester Traubenzucker
Dextrose	34,3 bis 42,8	72,0 bis 73,4
Maltose	0 „ 19,3	0 „ 3,6
Dextrin	29,8 „ 45,3	4,2 „ 9,1
Wasser	14,2 „ 22,6	14,0 „ 17,6
Asche	0,32 „ 1,06	0,34 „ 0,75

Anwendung der Dextrose. Die Dextrose (aus Stärke) findet sowohl in fester Gestalt als auch in Form von Stärkesyrup als Ersatzmittel des Zuckers der Trauben und der in dem Malz durch die Einwirkung der Diastase erzeugten Maltose Anwendung und zwar zur Bereitung von Wein (nach dem Verfahren von Gall und Petiot) und auch von Bier. Auch wird er gegenwärtig in erstaunlicher Menge anstatt des Honigs in der Zuckerbäckerei und Lebküchnerei, auch zum Verschneiden des indischen Syrups und des Honigs verwendet, ferner findet er Anwendung in der Bonbonsfabrikation, wo er das Krystallisiren der Bonbonmasse verhindert, dann in den Mostrich- und Tabakfabriken und endlich zur Herstellung der Zuckercouleur, welche als Spirituosen- oder Rumcouleur (dextrinfrei) und Biercouleur (dextrinhaltig) unterschieden wird; erstere dient zum Färben von Rum, Arac, Likören, gewisser Weine, letztere zum Färben von Bier, Essig und Bratensaucen; wegen ihres Dextringehaltes ist sie in Alkohol nur zum Theil löslich. Man stellt die Zuckercouleur durch Erhitzen von Stärkezucker in einem Kessel bis zur Bildung einer dunkelbraunen Schmelze dar, die man dann in Wasser zu einer dickflüssigen

dunkelbraunen Flüssigkeit löst. Häufig nimmt man das Schmelzen des Zuckers unter Zusatz von Ammon- oder Natriumcarbonat oder Aetznatron vor.

Die Produktion an Stärkezucker im Deutschen Reiche, die sich vorzugsweise in Brandenburg, Frankfurt a. O., Küstrin, in Schlesien, in Sachsen und im Elsass entwickelt hat, ist eine ansehnliche. Im Jahre 1882/83 producirten 38 Fabriken gegen

19 107	Tonnen	Stärkesyrup
9 290	„	Stärkezucker und
1 279	„	Couleur.

D. Maltose.

Maltose. Der durch Einwirkung von Malzauszug auf Stärkekleister entstehende Zucker, von Dubrunfaut 1847 als besondere Zuckerart charakterisirt und Maltose genannt, wurde, wie es scheint, auf die Angabe Guerin-Varry's hin, welcher den durch Diastase aus Stärkekleister erzeugten Zucker von der Dextrose nicht unterscheiden konnte, bis in die neueste Zeit für Dextrose gehalten [1]). Die Maltose bildet eine aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse, in Wasser löslich, schwer löslich in Alkohol, von schwach süssem Geschmack und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Dextrose übergehend. Von der Dextrose unterscheidet sich die Maltose durch das Barfoed'sche Reagens (aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von neutralem Kupferacetat reducirt Dextrose beim Erwärmen rothes Kupferoxydul, Maltose nicht). Diastase führt die Maltose nicht in Dextrose über, Maltose scheint daher das Endprodukt der Einwirkung von Diastase auf Stärke zu sein. Die Maltose ist direkt und vollständig gährungsfähig, ohne dass vorher ein Uebergang in Dextrose stattfindet.

Nach E. Schulze haben 100 Th. wasserfreier Maltose das gleiche Reductionsvermögen wie 66 bis 67 Th. Traubenzucker. Die lufttrockene Substanz enthält 5,0 Proc. Krystallwasser. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel: $C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$, die der bei 100° im Luftstrom getrockneten Substanz der Formel des Rohrzuckers: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die specifische Drehkraft der wasserfreien Substanz fand S. Schulze zu $[\alpha]$ D = 149,5°, nach Herzfeld 140,6°. Nach Meissl wird das specifische Drehungsvermögen der Maltose mit steigender Concentration und Temperatur kleiner und lässt sich für Natriumlicht in einer Lösung, die P Proc. wasserfreier Maltose enthält, bei T° durch $[\alpha]_D = 140,375 - 0,01837\ P - 0,095\ T$ ausdrücken. Das Drehungsvermögen frisch bereiteter Lösungen ist um 15 bis 20° geringer als das gestandener. Es schmilzt unterhalb 100°. Wasserfreier Traubenzucker krystallisirt in der Form von Nadeln oder Säulen, welche bei 146° schmelzen und, bis zu dieser Temperatur erhitzt, kein Wasser verlieren. Die Maltose reducirte die Fehling'sche Lösung nur $^2/_3$ so stark wie Dextrose (100 Th. Maltose entsprechen 66 bis 67 Th. Dextrose).

Nach Soxhlet werden zur Darstellung reiner Maltose 2 Kilogrm. Kartoffelstärke mit 9 Liter Wasser im Wasserbade verkleistert; nachdem der Kleister auf 60 bis 65° abgekühlt ist, rührt man den bei 40° bereiteten Aufguss von 120 bis 140 Grm. lufttrocknem Malz in den Kleister ein und erhält eine Stunde auf der angegebenen Temperatur; hierauf erhöht man letztere bis zum Kochen, filtrirt heiss und dampft in flachen Schalen zur Syrupdicke ab. Diesen Syrup kocht man portionenweise mehrere Male mit 90procentigem Alkohol aus. Nachdem man eine Portion ein- oder zweimal mit 90procentigem Weingeist ausgekocht hat, extrahirt man dieselbe mit absolutem Alkohol, um eine kleine Probe eines reinen und schnell krystallisirenden Extractes zu bekommen. Das mit absolutem Alkohol erhaltene Extract wird zur dünnen Syrupdicke eingedampft und in dünner Schicht der Krystallisation überlassen. Der Syrup krystallisirt gewöhnlich nach einigen Tagen. Die auf angegebene Weise erhaltene braune Krystallmasse dient dazu, um die später zu erhaltenden Syrupe zum Erstarren zu bringen. Die mit 90procentigem Alkohol bewerkstelligten Auszüge werden, nachdem der Alkohol zum grossen Theile abdestillirt ist, zum dicken Syrup verdampft und in diesem nach dem Erkalten eine geringe Menge bereits krystallisirter Maltose eingerührt. Nach 3 bis 5 Tagen ist der dunkelbraune Syrup zu einer steifen Krystallmasse erstarrt. Die Beseitigung des den Krystallen anhaftenden braunen

1) Vgl. 1876. 717; 1877. 639; 1878. 756; 1879. 686 u. 847; 1881. 583; 1882. 484; 1883. 678; 1884. 675; 1885 Art. Dextrin.

Syrups gelingt nicht durch Abpressen, wohl aber durch Waschen mit Methylalkohol. In Methylalkohol löst sich der noch nicht krystallisirte Syrup in jedem Verhältniss, ebenso reine Maltose in Syrupform; krystallisirte Maltose hingegen ist in Methylalkohol sehr schwer löslich.

Gährungsgewerbe.

Allgemeines. Diejenigen in der Natur weit verbreiteten organischen Substanzen, die man mit dem Namen Kohlenhydrate bezeichnet, erleiden zahlreiche Spaltungen und Zersetzungen; so werden beim Kochen mit verdünnten Säuren alle Kohlenhydrate in Zuckerarten übergeführt, welche dann keine weitere Veränderung mehr erleiden. Eine ähnliche Zersetzung wird durch den Einfluss ungeformter Fermente wie der Diastase und der Synaptase, das lösliche Ferment der Hefe, den Speichel u. dgl. bewirkt. Diejenigen weitergehenden Zersetzungen gewisser Kohlenhydrate, welche stets durch die Gegenwart lebender mikroskopischer Organismen bedingt ist, nennt man Gährungen, welche mithin als das Produkt des Lebensprocesses dieser Organismen aufzufassen sind. Die geformten Fermente, durch welche Gährungserscheinungen hervorgerufen werden, theilt man (nach Nägeli) in drei Gruppen, nämlich in a) Schimmelpilze, b) Sprosspilze und c) Spaltpilze.

α) Die Schimmelpilze verursachen die Zersetzungen, welche man im Allgemeinen mit Verwesung bezeichnet. Das Vegetationsorgan derselben *(Mycelium)* ist weiss, aus ungegliederten oder gegliederten, verzweigten, sehr zarten Fäden bestehend. Die Vermehrung besteht entweder darin, dass die vegetativen Fäden in kurze Glieder (Gonidien) zerfallen, oder dass auf besonderen aus dem Mycelium hervorwachsenden Fruchtträgern kleine Samenkörner (Sporen, Conidien) abgeschnürt werden.

β) Die Sprosspilze *(Saccharomyces)*, zu denen die Alkoholgährungspilze der Unter- und Oberhefe gehören, sind ovale oder kugelige Bläschen, welche zuweilen in Kolonien (rosenkranzförmigen Fäden oder baumförmigen Verzweigungen) vereinigt sind. Ihre Vermehrung geschieht durch Abschnürung junger, aus der Oberfläche sprossender Knospen. Sie sind die Ursache der Alhoholgährung.

γ) Die Spaltpilze *(Schizomyceten)* sind kugelig oder oval und vermehren sie sich nur durch Theilung. Die durch die Spaltspilze bewirkten Zersetzungen nennt man im Allgemeinen Fäulniss. Es werden hierbei verschiedene organische Verbindungen, insbesondere stickstoffhaltige, zersetzt und üble Gerüche erzeugt, so bei der Ammoniak- und Buttersäure-Gährung. Unter gewissen Umständen bilden sie aus Zucker einen dicken Schleim oder Milchsäure. Das Sauerwerden des Bieres beruht ebenfalls gewöhnlich auf Milchsäurebildung. Auch bittere, scharfe und ekelerregende Substanzen, sowie zuweilen Farbstoffe werden von Spaltpilzen gebildet. Sie verwandeln an der Oberfläche vegetirend als „Essigmutter“ den Alkohol in Essigsäure. Hierbei wird, wie bei der Alkoholgährung, immer Kohlensäure gebildet, jedoch in geringerer Menge als bei der letzteren.

Zu den Nährstoffen der Pilze gehören die Salze, welche Schwefel, Phosphor, Kalium und Magnesium enthalten, ferner organische Verbindungen. Der Sauerstoff ist wahrscheinlich niemals eigentlicher Nährstoff; aber er befördert das Wachsthum. Spross- und Spaltpilze können ohne Sauerstoff wachsen und sich vermehren, aber niemals die Schimmelpilze. Das Wasser ist für die Pilze nicht selbst Nahrung, sondern Träger der Nährstoffe und Vermittler aller chemischen Processe. Es kann ihnen ohne Nachtheil für ihre Lebensfähigkeit entzogen werden. Das Vermögen, einzutrocknen und mit dem Befeuchten wieder aufzuleben, kommt den niederen Pilzen um so vollständiger zu, je kleiner sie sind. Bei den Pilzen mit Hefenwirkung vernichten die sich anhäufenden Zersetzungsprodukte die Gährungserregung und Vermehrungsfähigkeit der Zellen. Die Temperatur wirkt auf die niederen Pilze im Allgemeinen derart, dass mit dem Sinken derselben die Lebensvorgänge schwächer werden und selbst aufhören; die Zellen aber werden durch Frost wohl nie getödtet. Mit der Erhöhung der Temperatur steigert sich die Lebensthätigkeit, bis ein bestimmter, für jeden Pilz verschieden hoher Temperaturgrad (das Optimum) erreicht ist, worauf wieder eine Abnahme stattfindet, wenn die Wärme noch mehr gesteigert wird. Zuerst wird der Punkt erreicht, an dem die Hefewirkung aufhört; bald hernach wird Wachsthum und Vermehrung sistirt; Tödtung tritt erst bei ziemlich hoher Temperatur ein[1]).

1) Vgl. Ferd. Fischer: Städtische und Industrieabfallstoffe (Leipzig, Quandt u. Händel).

Bei den niederen Pilzen findet ein Kampf ums Dasein in derselben Weise statt, wie bei den höheren Gewächsen. In den neutralen zuckerhaltigen Nährlösungen, in welchen sich Spalt-, Spross- und Schimmelpilze befinden, vermehren sich nur die Spaltpilze, welche Milchsäure bilden. Wenn man aber der nämlichen Nährlösung 0,5 Proc. Weinsäure zusetzt, so vermehren sich blos die Sprosspilze und verursachen weingeistige Gährung. Bringt man endlich in die gleiche Nährlösung 4 oder 5 Proc. Weinsäure, so erhält man blos Schimmelvegetation. Wenn man frischen, nicht allzu zuckerreichen Most oder einen anderen Fruchtsaft offen stehen lässt, so dass alle möglichen Pilzkeime hineinfallen, so vermehren sich blos die Sprosspilze. Hernach entwickeln sich andere Keime, die bisher nicht wachsthumsfähig waren. Es tritt eine Kahmhaut auf, welche den Alkohol zu Essigsänre oxydirt. Sodann beginnt die Schimmelbildung, welche die Essigsäure verzehrt und die Flüssigkeit neutral macht. Hierdurch wird diese für die Entwicklung und Vermehrung der Spaltpilze geeignet, welche die Fäulniss verursachen. In allen diesen Fällen waren jederzeit alle die genannten Pilzgruppen entwicklungsfähig; aber erst dadurch, dass durch die Vegetation der einen die Nährlösung verändert wurde, erhielt die andere solche Bedingungen zur Entwicklung, dass sie die anderen zurückdrängte. In diesem Kampfe ist bei den niederen Pilzen auch die Individuenzahl von Einfluss, wie folgender Versuch beweist. Bringt man in eine neutrale zuckerhaltige Flüssigkeit ganz geringe Spuren von Spalt- und Sprosspilzen, so erhält man immer eine sehr starke Vermehrung von Spaltpilzen mit Milchsäurebildung. Befinden sich dagegen in derselben Flüssigkeit Keime von Sprosspilzen in überwiegender Zahl gegenüber einer Spur Spaltpilze, so werden letztere vollständig verdrängt. — Man unterscheidet die Fermentwirkung von der Hefewirkung. Als Ferment bezeichnet man eine Substanz, welche andere chemisch umsetzt, ohne sich selbst dabei zu betheiligen, z. B. die Diastase. Die Gährungspilze scheiden Fermente aus, welche getrennt von jenem umändernd wirken, z. B. die Sprosspilze. Das von der Biergährungshefe abgesonderte Ferment ist im Stande, die nichtgährungsfähige Saccharose in Invertzucker umzuwandeln. Ein von den Spaltpilzen ausgeschiedenes Ferment führt den Milchzucker in gährungsfähigen Zucker über und setzt Stärke und Cellulose in Dextrose um.

In technologischer Hinsicht hat man von den zahlreichen Gährungsarten nur auf folgende Rücksicht zu nehmen:

1) die Alkoholgährung, auf welche sich die wichtigsten Gährungsgewerbe, die Weinbereitung, die Bierbrauerei und die Spiritusfabrikation gründen;

2) die Milchsäuregährung, welche beim Sauerwerden der Milch, bei der Sauerkrautbildung u. s. w. auftritt, und bei höherer Temperatur leicht in

3) die Buttersäuregährung übergeht;

4) die Esssigsäuregährung.

An diese Arten der Gährung schliessen sich an

5) die Fäulniss, insofern die Naturwissenschaft Mittel an die Hand gibt, die Fäulniss zu verhindern oder die bereits eingetretene aufzuhalten. Auf der Kenntniss und Anwendung dieser Mittel beruht die Conservirung der Nahrungsmittel (Fleisch, Milch, Gemüse) und das Haltbarmachen der Hölzer.

Alkoholgährung. Die Alkoholgährung bewirkt das Zerfallen gewisser Zuckerarten, und zwar der Dextrose, der Levulose, der Maltose und der Galaktose (Lactose) in eine Anzahl von Produkten, unter denen Alkohol und Kohlensäure als Hauptprodukte auftreten. Insofern Rohrzucker und Milchzucker im Stande sind, in invertirten Zucker (ein Gemenge von Dextrose und Levulose) und in Galaktose überzugehen, rechnet man auch diese Zuckerarten zu den gährungsfähigen. Die durch die Einwirkung der Diastase auf Stärke entstehende Maltose ist direkt gährungsfähig. In gewisser Hinsicht schliesst sich den genannten Zuckerarten das Stärkemehl an. Sieht man von allen solchen Gährungsprodukten ab, die nur in geringerer Menge auftreten, so geben 100 Gewichtstheile:

		Alkohol.		Kohlensäure.
Dextrose	$C_6H_{12}O_6$	51,1	+ 48,9	= 100
Rohrzucker u. Maltose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	53,80	+ 51,46	= 105,26
Stärkemehl	$C_6H_{10}O_5$	56,78	+ 54,32	= 111,10

z. B. $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$.

Im Jahre 1859 hat jedoch Pasteur gezeigt, dass bei der Alkoholgährung keine Milchsäure, deren Gegenwart früher angenommen wurde, auftritt, dass dagegen die von Schmidt (in Dorpat) nachgewiesene Bernsteinsäure ein stetes Produkt der Gährung sei, dessen Menge etwa 0,6 bis 0,7 Proc. vom Gewicht des Zuckers beträgt. Ferner bildet sich Glycerin (über

3 Proc. vom Zucker), welches in allen gegohrenen Flüssigkeiten enthalten ist. Die 5 bis 6 Proc. vom Gewicht des Zuckers, welche nicht Alkohol und Kohlensäure liefern, zerfallen bei der geistigen Gährung in:

Bernsteinsäure	0,6 bis 0,7
Glycerin	3,2 „ 3,6
Kohlensäure	0,6 „ 0,7
Cellulose, Fettsubstanz u. w. . .	1,2 „ 1,5
	5,6 bis 6,5

Damit stimmen die Versuche von Graham, A. W. Hofmann (1852) und die von C. Neubauer (1875) überein, dass reiner Rohrzucker bei der Gährung einen unvergährlichen Rückstand liefert, welcher 4 bis 4,5 Proc. ausmacht. Nach Pasteur würden mithin 100 Th. Saccharose (105,26 Th. entsprechend) liefern

Alkohol	51,11
Kohlensäure	49,42
Bernsteinsäure	0,67
Glycerin	3,06
vom Ferment aufgenommene Substanzen	1,00
	105,26

Es spalten sich also von 100 Th. Zucker nur 95 Th. in Alkohol und Kohlensäure. Monoyer hat es versucht, die Bildung der Nebenprodukte der Alkoholgährung durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$\underbrace{4C_{12}H_{24}O_{12}}_{\text{Dextrose}} + 5H_2O = \underbrace{2C_4H_6O_4}_{\text{Bernsteinsäure}} + \underbrace{12C_3H_8O_3}_{\text{Glycerin}} + 4CO_2 + 2O$$

Der freie Sauerstoff dient zur Ernährung der Hefe. Vorstehender Gleichung ist jedoch nicht viel Werth beizulegen, da, nach den Aeusserungen von Pasteur selbst, die Menge des Glycerins und der Bernsteinsäure je nach der Temperatur, der Concentration der Flüssigkeit, der Art der Hefe, der Natur des Zuckers u. dgl. schwankt.

Hefe. Das Ferment der Alkoholgährung, die Hefe, deren pflanzliche Natur als ein Sprosspilz (*Saccharomyces cerevisiae*) erkannt wurde, scheidet sich während der Gährung sowol an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit, als auch am Boden der Gährungsgefässe als feine, gleichförmig thonfarbig weissliche Masse aus. Im ersteren Falle heisst sie Oberhefe, sie bildet sich unter anderem bei der Gährung des obergährigen Bieres, was man in vielen Gegenden Norddeutschlands, in England und in Strassburg braut; auch die in der Bäckerei zum Aufgehen des Teiges angewendete Hefe (Bärme) ist Oberhefe; sie macht ferner einen Bestandtheil des Sauerteiges aus, in letzterem Falle im Gemenge mit Milchsäureferment. Für die Gährungsgewerbe hat die Oberhefe eine hervorragende Bedeutung. Die Unterhefe ist das Ferment der Weingährung und der Gährung der Bierwürze nach dem bayerischen und Wiener Brauverfahren. In der Branntweinbrennerei ist die Hefe meist ein Gemenge von Ober- und Unterhefe.

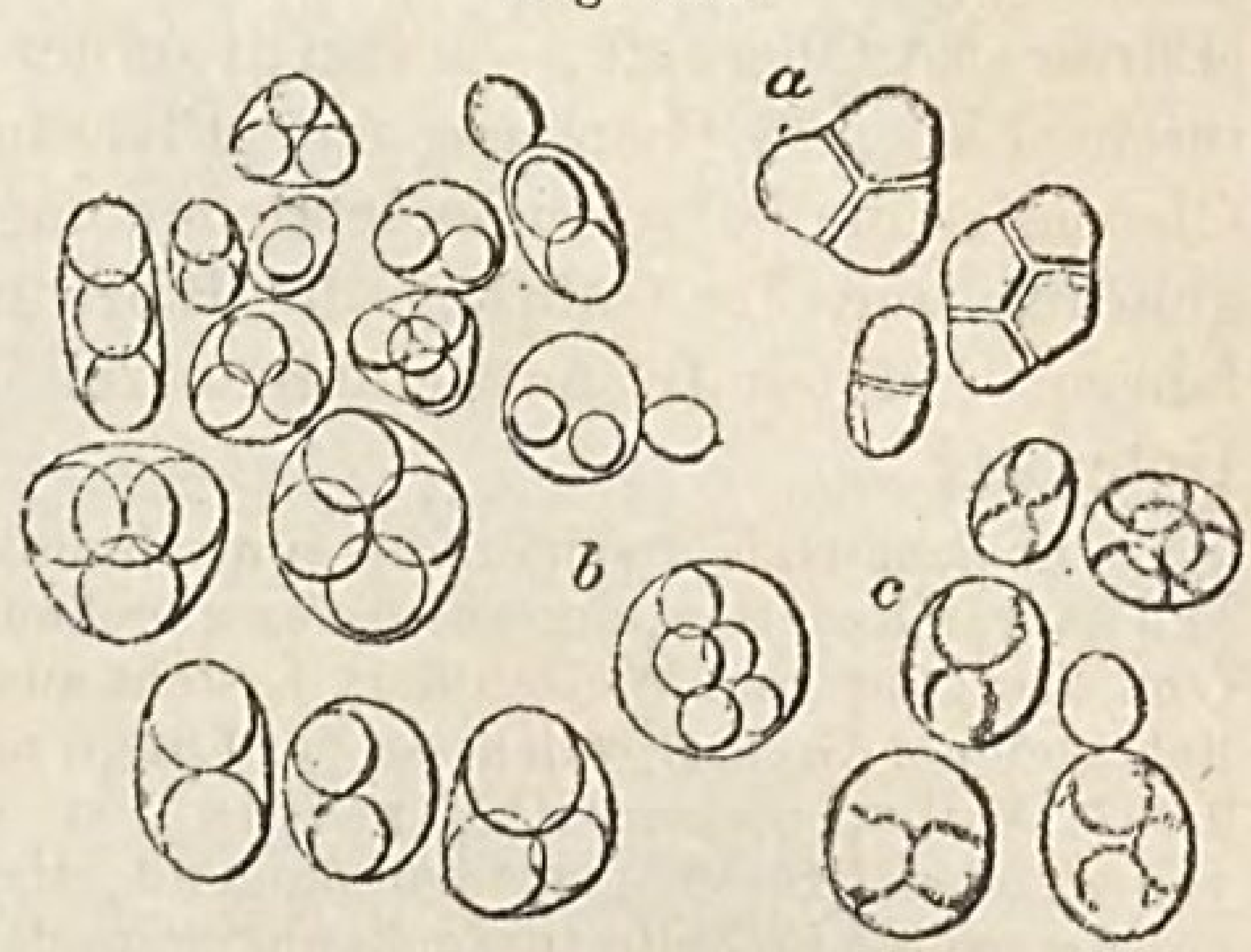
Frische Hefe erscheint als ein schmutzig gelbgrauer Schlamm von unangenehmem Geruche und saurer Reaction, der aus einer ungeheuren Zahl pflanzlicher Zellen besteht. Die Oberhefe (von obergährigem Weizenbier) besteht aus kugelförmigen oder ellipsoïdischen Zellen von ziemlich gleicher Grösse, welche in der Länge nur 0,0095 bis 0,0120 Millim., in der Breite 0,0083 bis 0,0071 Millim. messen (O. Brefeld); sie schwimmen theils einzeln, theils mit anderen Zellen von gleicher Grösse zusammenhängend, theils mit kleineren Nebenzellen verbunden, welche so mit der grösseren Zelle zusammenhängen, dass zwischen ihnen kein Trennungsstrich zu bemerken ist, in der Flüssigkeit herum. Die Oberhefe erscheint als eine mit der Zellenwand versehene Zelle, die so durchsichtig ist, dass eine darunter befindliche Zelle deutlich wahrgenommen werden kann; in ihrer Mitte befindet sich ein dunkler Kern (Protoplasmakörner), der aus einem oder mehreren Stücken besteht. — Die Unterhefe (von bayerischem Lagerbier) besteht auch aus Zellen, von denen einige ihrer Grösse nach den Oberhefenzellen ähneln, sie sind aber nicht zusammenhängend wie jene; die meisten der Unterhefenzellen sind bei weitem kleiner; diese kleineren Zellen hängen theils in Gruppen an den grösseren, theils unter sich zusammen, theils, und es ist dies bei dem grössten Theile der Fall, schwimmen sie isolirt in der Flüssigkeit herum.

Die Unterhefenzellen hängen nur mechanisch aneinander, eine Erschütterung ist hinreichend, sie zu trennen. In dem Innern der grösseren Zellen bemerkt man deutlich kleinere Zellchen, die sich dem Ansehen nach wie die grosse Zelle verhalten; man zählt deren drei, vier und mehrere, oder es sind dieselben in solcher Anzahl vorhanden, dass sie durch ihre Menge zu einer nebelartigen Masse verschwimmen.

Nach Hansen (J. 1883. 840) ist zur Gewinnung der einzelnen Hefeformen unbedingt die Kultur in einer feuchten Kammer erforderlich. Nachdem zu diesem Zwecke einige Hefezellen in einer Gelatinenährflüssigkeit gut vertheilt worden, breitet man eine ziemlich dünne Schichte der Mischung auf einem Deckglas aus, welches alsdann in eine feuchte Kammer gestellt wird, mit der Gelatineschichte nach unten gekehrt. Das Deckglas, die Kammer, kurz alle Apparate, deren man sich bedient, sind vorher durch eine Flamme gezogen. Wenn die Gelatine fest ist, sucht man z. B. zwei Zellen, welche ein kräftiges Aussehen haben und deren Lage bei der Präparation für die Entwickelung von gesonderten Kolonien günstig ist, und nachdem man sich die Lage derselben gemerkt hat, stellt man die Kammer in einen auf 25° erhitzten Thermostat. Nach einigen Stunden ist die Sprossung in voller Thätigkeit. Nachdem man das Präparat kurze Zeit einer mikroskopischen Prüfung unterzogen hat, kann man die Entwickelung Schritt für Schritt verfolgen und bestimmt erkennen, ob die sich allmählich entwickelnden Kolonien von einer oder von mehreren Zellen herrühren. Nach 24 Stunden lassen sich die Flecken mit freiem Auge unterscheiden; 12 Stunden später sind sie so gross wie kleine Stecknadelköpfe. In diesen letzteren Entwickelungszuständen ist die Untersuchung leicht und besteht nur darin, dass man sieht, ob sich in der Nähe der Kolonien andere bilden, die sich mit den schon beobachteten vereinigen könnten. Da die Gelatine einen festen Grund bildet, wo die gesäeten Zellen eingeschlossen sind, so liegt wenig daran, wenn mehrere vorkommen, vorausgesetzt, dass einige aus ihnen genügend getrennt sind, so dass sie ihre Kolonie gründen können, ohne dass eine Vereinigung mit andern statthaben kann. Diese Vereinigung fände im Gegentheil statt, wenn man sich für die Kulturen nur einer Flüssigkeit bedienen würde; der Zweck könnte alsdann nur dadurch erreicht werden, dass man nur eine Zelle säete, und wäre sonach die Aufgabe viel schwieriger zu lösen. Die Koch'sche Methode mit der soeben beschriebenen Aenderung liefert ein vollkommen sicheres Mittel zur Erlangung reiner Kulturen. Nachdem die so beobachteten Flecken deutlicher geworden sind, nimmt man in jedem derselben mit einem vorher durch eine Flamme gezogenen Platinfaden einige Zellen heraus und bringt sie schnell in Ballons, welche sterilisirte Bierwürze enthalten. — Pasteur's Versuchsanordnung war fehlerhaft.

Hansen unterscheidet 6 Arten: Saccharomyces cerevisiae I. Sie ist eine kräftige Form einer Oberhefe. Die Zellen mit Askosporen (Fig. 281) sind, wie bei allen Saccharomyces, sowohl beim durchgehenden als beim zurückgeworfenen Lichte graulich und mehr oder weniger kugelig. Die Grösse derselben wechselt zwischen $2^1/_2$ bis 6 Mikromillim. Gewöhnlich findet man in jeder Mutterzelle 1 bis 4 und nur ganz ausnahmsweise werden 5 beobachtet (Fig. 281 *b*). Die Zellwände der Sporen sind gewöhnlich viel deutlicher als bei den andern Arten. Wie bei allen Arten ist es sehr gewöhnlich der Fall, dass die Askosporen einer gleichen Mutterzelle verschiedene Grössen haben, auch wurde öfters beobachtet, dass dieselbe Mutterzelle zugleich Askosporen entwickelt und einen Sprossen getrieben hat. Die Fig. 281 *c* stellt Zellen mit unentwickelten Askosporen dar, d. h. in dem Entwicklungszustande, welcher angewendet wurde, um zu prüfen, wie viel Zeit die Entwicklung der Askosporen erfordert, wenn die vegetativen Zellen unter den beschriebenen Verhältnissen dem Einfluss einer bestimmten Temperatur unterworfen werden. Fig. 281 *a* ist eine eigenthümliche Entwicklungsform, welche häufig vorkommt. Die Zellen sind hier durch Zwischenwände in mehrere Parteien abgetheilt, wovon jede Sprossen treiben kann. Nachstehende Tabelle zeigt, in welchen Zwischenräumen die Entwicklung der Askosporen

Fig. 281.



vor sich geht, wenn die vegetativen Zellen der angeführten Behandlung unterstellt werden.

Bei	$37^1/_2{}^0$	keine Askosporenentwickelung.	
„	36 bis 37^0	Erscheinen der ersten deutlichen Ansätze nach	29 Stunden
„	30^0	„ „ „ „ „ „	20 „
„	25^0	„ „ „ „ „ „	23 „
„	$17^1/_2{}^0$	„ „ „ „ „ „	50 „
„	11 bis 12^0	„ „ „ „ „ „	10 Tagen
„	9^0	keine Askosporenbildung.	

S a c c h a r o m i c e s P a s t o r i a n u s I. Mit diesem Namen ist eine Hefe bezeichnet, welche H a n s e n oft in dem Staube der Luft in einer Brauerei von Kopenhagen gesammelt hat. In Würze gezüchtet, erzeugt sie eine Untergährung. Die Askosporen (siehe Fig. 282) haben im allgemeinen eine Grösse von 1,5 bis 3,5 Mikromillim.; es ist sehr selten, dass ihr Durchmesser 5 Mikromillim. erreicht. Am häufigsten findet man in jeder Zelle 1 bis 4, jedoch finden sich auch ziemlich oft Zellen, welche 5 bis 10 enthalten (Fig. 282 *b*).

S a c c h a r o m y c e s e l l i p s o i d e u s I (Fig. 283) wurde mit andern Saccharomyces auf reifen Trauben in den Vogesen gesammelt. In der Bier- oder Weinwürze gezüchtet,

Fig. 282.

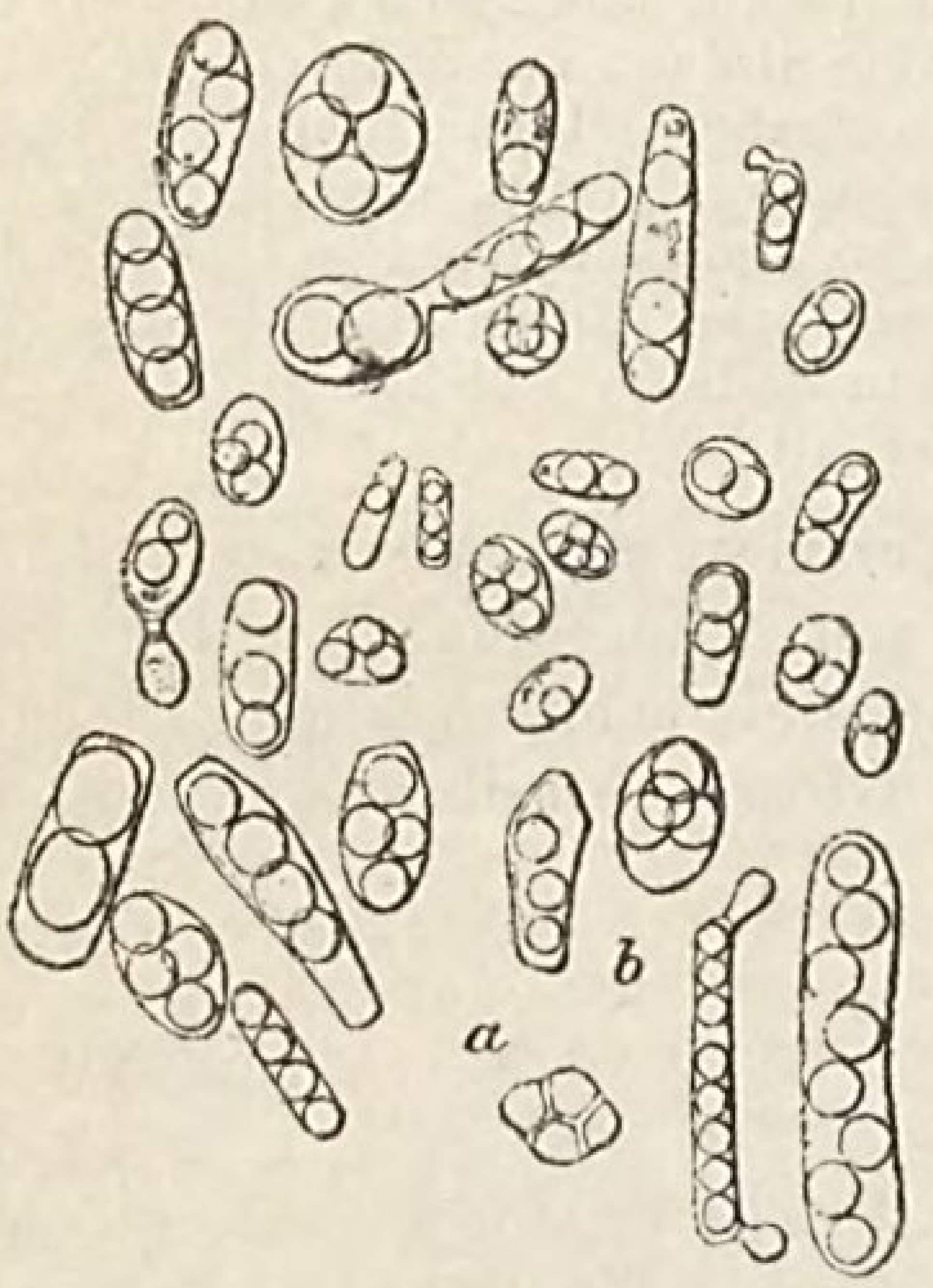


Fig. 283.



entwickelt sie Zellen, welche den Zeichnungen ähnlich sind, welche R e e s s und P a s t e u r von den Sacch. ellipsoideus (das gewöhnliche alkoholische Ferment des Weines, von P a s t e u r) gegeben haben. Wie die der anderen Arten können auch sie die Wurstform annehmen und im allgemeinen, je nach den verschiedenen Behandlungen, denen sie unterzogen werden, ihre Form ändern. Der Durchmesser der Sporen beträgt 2 bis 4 Mikromillim. (vgl. J. 1883. 844).

N ä g e l i und O. L ö w fanden (1878) in untergähriger Bierhefe (mit fast 8 Proc. N):

Cellulose mit Pflanzenschleim (die Zellmembran bildend) .	37 Proc.
Proteïnkörper: a) gewöhnl. Albumin	36
b) glutencaseïnähnl. Proteïn	9
Peptone (durch Bleiessig fällbar)	2
Fett .	5
Asche .	7
Extraktivstoffe u. dgl.	4

Die Oberhefe enthielt 2,5 Proc., die Unterhefe bis zu 7 Proc. Asche. Der Schwefelgehalt beträgt durchschnittlich 0,5 bis 0,8 Proc. Die Hefenasche besteht wesentlich aus Kali, Phosphorsäure, Kieselsäure und Magnesia.

Ueber die Rolle der Hefe bei der Alkoholgährung sind die Ansichten der Pflanzenphysiologen noch immer auseinandergehend. Soll die Hefe auf eine andere Substanz einwirken, so muss letztere in das Innere das Hefe eindringen können. Da nun die Hefe von einer Zellhaut umschlossen ist, so muss die Substanz, auf welche die Hefe einwirken soll, die Fähigkeit besitzen, die Zellhaut zu durchdringen oder mit anderen Worten diffusionsfähig sein. Die Nährstoffe der Hefe, die Eiweisskörper, die Salze oder die Kohlenhydrate, auf welche die Hefe wirken soll, müssen daher in erster Linie diffusionsfähig sein. Aus diesem Grunde ist Stärkemehl als Nahrungsmittel der Hefe nicht geeignet, um durch dieselbe in Alkohol übergeführt zu werden. Deshalb bedarf man bei dem Maischprocess der Brauer und Brenner des Malzes, um die Stärke in Maltose und Dextrine zu spalten, von denen die erste die Zellwände der Hefe zu durchdringen vermag. Es ist daher nicht genügend, wenn es sich um vollständige Ueberführung der Maltose in Alkohol handelt, den Saccharificationsakt normal bei geeigneter Temperatur zu vollführen, sondern zu einer guten Vergährung, wie sie in der Branntweinbrennerei stattfinden muss, gehört auch die „Nachwirkung der Diastase", wodurch das neben der Maltose entstandene Dextrin, welches nicht diffusibel ist, nach und nach in Maltose (und Dextrose) übergeht und in die Zelle der Hefe eindringt. Je dünner die Membran oder Zellhaut ist, desto intensiver ist die Diffusion. Alte Hefe ist deshalb schwerer zu ernähren als junge, weil bei ersterer die Membran weit dicker ist als bei der jungen Hefe. Ein weiterer Gesichtspunkt für die Wirkungsfähigkeit der Hefe ist die Differenz in der Concentration der Lösungen innerhalb und ausserhalb der Zelle. Die Diffusion beruht auf dem Bestreben diese Differenz auszugleichen, sie verliert an Intensität in dem Maasse wie ihre Wirkung fortschreitet und ist beendet in dem Moment des Ausgleiches. Die Hefe würde somit absterben, wenn nicht mit dem Eintritte in die Zelle die Nährstoffe eine Umwandelung erlitten. Die Eiweissstoffe sind nur dann diffusibel, wenn sie gelöst waren. Sobald sie die Membran der Zelle durchdrungen, werden sie in der Hefe unlöslich und als ein Theil des Körpers der Hefe niedergeschlagen. Es tritt mithin ein Ausgleich der Concentration innerhalb und ausserhalb der Hefe nie ein, weil durch die Lebensäusserung der Hefe die Concentration der inneren Lösung abnimmt und so die Möglichkeit einer nie endenden Diffusion, genügende Nahrungsmittel vorausgesetzt, existirt. Die Umwandelung, welche die einzelnen Nährstoffe erleiden, sind verschieden. Die Eiweissstoffe werden durch die Einwirkung der Peptase des Malzes in lösliche und diffusible Peptone übergeführt und gehen in dieser Form in die Hefe. Dort werden sie unlöslich und in Eiweisskörper zurückgeführt. Analog steht es mit der Maltose, welche durch den Maischprocess aus der Stärke sich bildete. Die Maltose wird zum kleinen Theile in dem Innern der Hefe als Zellmembran (als Cellulose) niedergeschlagen, zum grössten Theile aber spaltet sie sich in Alkohol und Kohlensäure, welche jedoch keine Bestandtheile der Hefe bilden, sondern die umgebende Flüssigkeit zurückdiffundiren. Bei der Umwandelung der Maltose in Alkohol und Kohlensäure in der Hefe entsteht Wärme, welche die Hefe befähigt, ihr Leben zu fristen und neue Generationen von Zellen zu zeugen. Eine kräftige und gesunde Hefe setzt ihr Leben fort, wenn auch keine neuen Nahrungsmittel zugesetzt werden. Diese Erscheinung der Vegetation der Hefe ohne Nahrungsmittel nennt man die Selbstgährung der Hefe. Man hat also zwei Lebensstadien der Hefenentwickelung zu unterscheiden, nämlich 1) die Aufnahme von Nährstoffen und die Verwendung dieser letzteren zur Produktion neuer Zellen; 2) die Rückbildung, bei welcher sich die eigene Körpersubstanz zersetzt.

Bedingungen der Alkoholgährung.

Die Bedingungen der Alkoholgährung[1]) fallen zusammen mit den Bedingungen der Vegetation der Hefenpflanze, mit dem Unterschiede jedoch, dass man bei der Alkoholgährung die grösstmöglichste Menge Alkohol erzeugen will. Ist nicht die Alkoholproduktion, sondern die Hefenerzeugung der Zweck der geistigen Gährung, so kann es vorkommen, dass nur eine geringe Menge Alkohol sich bildet.

Es müssen folgende Bedingungen erfüllt sein, wenn Alkoholgährung stattfinden soll: 1) eine wässerige Lösung von Zucker und zwar von 1 Th. Zucker in 4 bis 10 Th. Wasser. Der Zucker kann sein entweder eine gährungsfähige Zuckerart wie Dextrose, Levulose und Maltose, oder eine nicht gährungsfähige wie Rohrzucker oder Milchzucker; im letzteren Falle muss zugleich eine Fermentwirkung stattfinden, welche den Uebergang dieser Zuckerarten in gährungsfähige bewirkt. 2) Gegenwart von Hefe, und zwar von Pflanzen (Stellhefe) oder Sporen. Im ersteren Falle nimmt man an, dass 1 Th. Hefe auf 5 Th. Zucker hinreichend sei, um eine kräftige, normal verlaufende Gährung zu bewirken. Soll durch Sporen die Gährung vor

1) Vgl. J. 1879. 801 u. 897; 1880. 621; 1881. 734; 1882. 800; 1883. 829; 1884. 918.

sich gehen (Selbstgährung) so müssen die Bedingungen der Entwickelung der Sporen — Proteïnkörper und phosphorsaure Erden und Alkalien — vorhanden sein. Ist demnach keine Hefe vorhanden, so treten zu den Bedingungen der geistigen Gährung 3) atmosphärische Luft, insofern dieselbe die zum Einleiten der Gährung erforderlichen Keime liefert; 4) eine gewisse Temperatur, deren Grenzen 5° und 30° sind. In der Regel geht die geistige Gährung jedoch bei einer Temperatur zwischen 9° und 25° vor sich. Je niedriger die Temperatur, desto langsamer verläuft die Gährung und umgekehrt. Bei einer Temperatur, die höher ist als 30°, geht die Alkoholgährung leicht in andere Gährungsarten, namentlich in Buttersäuregährung über.

Die Hefe braucht, wie alle Pflanzen, zu ihrer Entwickelung und Vermehrung die Mitwirkung des freien Sauerstoffs, bei Luftabschluss, beim Abschluss von freiem Sauerstoff kann die Hefe in der Nährlösung nicht wachsen. Die Behauptung Pasteur's, dass die Hefe statt des freien Sauerstoffs gebundenen Sauerstoff für ihre Vermehrung aus sauerstoffreichen Verbindungen z. B. aus Zucker nehmen könne, hat sich als unhaltbar erwiesen, ebenso die Ansicht, dass darauf der Process der Gährung beruhe, da, wie die (allerdings angefochtenen) Versuche Brefeld's nachgewiesen haben, die nicht wachsende, vom Zutritt des freien Sauerstoffs abgeschlossene Hefenzelle in Zuckerlösungen Alkoholgährung hervorruft, wobei die Hefe nach und nach in einen eigenthümlichen pathologischen Zustand übergeht und nicht mehr wächst. Unter geeigneten Verhältnissen wächst daher bei normaler Ernährung die Hefe, ohne Gährung zu erregen; andererseits ist festgestellt, dass Gährung ohne Wachsthum der Hefe eintritt. Wachsthum der Hefe und Gährung sind demnach von einander zu trennen. Die Erzeugung der Saathefe muss bei reichlichem Zutritt von Luft, die Gährung dagegen bei möglichstem Luftabschluss, bei Gegenwart von genügender gesunder gährkräftiger Hefe vor sich gehen.

Die vier Gewerbe, die sich auf die Alkoholgährung gründen, sind:

1) die Weinbereitung, bei welcher man oft nur einen Theil des Zuckers des Mostes in Alkohol und Kohlensäure überzuführen sucht. Der Alkohol wird in der vergohrenen Flüssigkeit nicht getrennt. Bei unterdrückter Gährung wird ein Theil der durch eine regulirte Gährung gebildeten Kohlensäure von der Flüssigkeit absorbirt und entweicht nach Beseitigung des Druckes unter Schäumen (Schaumwein);

2) die Bierbereitung, bei welcher die alkoholbildende Substanz meist Stärkemehl ist; ein Theil desselben geht in nicht gährungsfähiges Dextrin, ein anderer und grösserer Theil in Maltose über, deren Zersetzung in einer kräftigen Gährung bewirkt wird. Ein kleiner Theil des Zuckers wird reservirt und dient zur Unterhaltung der Nachgährung, welche durch Temperaturerniedrigung möglichst verlangsamt wird und in Folge der dabei stattfindenden Kohlensäureausscheidung das Bier zum Aufbewahren geeignet macht. Ebenso wie bei dem Weine wird der Alkohol von der gegohrenen Flüssigkeit nicht abgeschieden.

3) Während man bei der Bierbrauerei nur einen Theil des als Rohmaterial angewendeten Stärkemehls in Maltose überführt und dasselbe nur nach und nach in Alkohol und Kohlensäure verwandelt, ist es dagegen die Aufgabe der Spiritusfabrikation, aus dem gegebenen Material, Stärkemehl oder Zucker, in der kürzesten Zeit die grösstmögliche Menge Alkohol zu erzeugen, welcher von der gegohrenen Flüssigkeit durch Destillation getrennt wird. Die Spiritusfabrikation ist oft ein Mittel zum Zweck der Herstellung eines concentrirten Viehfutters. Hier, wo die Hefe nicht als Fabrikationsprodukt auftritt, muss man zum Unterschiede von der Presshefenfabrikation die Nachgährung so leiten, dass sich die Hefe wieder selbst zerstört. In der Fabrikation der Presshefe wird dagegen die Gährungsführung so geleitet, dass die Anbildung der Hefe niemals mehr Nährstoff in Anspruch nimmt, als der eintretende Nährstrom zu liefern im Stande ist.

4) Die Bäckerei gehört bei dem gegenwärtigen Betriebe des Gewerbes in gewisser Beziehung auch zu den Gährungsgewerben, insofern beim Aufgehen des Teiges nach dem gewöhnlichen Backverfahren Alkoholgährung stattfindet. Nur kommt hierbei weniger der Alkohol, als die Kohlensäure in Betracht, deren Erzeugung der Zweck der durch Sauerteig oder Hefe eingeleiteten Gährung ist.

Bei den vorstehenden Gährungsgewerben sieht man auf die Erzeugung von Alkohol oder von Kohlensäure, oder von beiden zugleich. Aber auch die Bildung von Hefe kann der Zweck der geistigen Gährung sein, wobei der zugleich mit erzeugte Alkohol um so weniger in Frage kommt, als die Hefe unter geeigneten Verhältnissen bei normaler Ernährung auch wächst, ohne Gährung hervorzurufen. Aus diesem Grunde schliesst sich die Fabrikation der Hefe den auf geistige Gährung sich stützenden Gewerben an. Ohne Widerrede ist auch diejenige Art der Essigbereitung, die unter Mitwirkung von Pilzen auf Oxydation des Aethylalkohols sich stützt, den Gährungsgewerben zuzuzählen.

Weinbereitung.

Wein. Unter Wein[1]) versteht man in der engeren Bedeutung des Wortes eine alkoholische Flüssigkeit, welche durch Selbstgährung des Traubensaftes entsteht. In der weiteren Bedeutung rechnet man zu den Weinen eine jede durch Gährung eines Obst- und Beerensaftes entstandene geistige Flüssigkeit.

Der Weinstock und seine Hauptarten. Der Weinstock, eine Pflanze aus der Familie der Sarmentaceen, gedeiht weder in der kalten, noch in der tropischen Zone und in den gemässigten nur unter gewissen Bedingungen, die sich auf das Klima und die Bodenbeschaffenheit erstrecken. Im Allgemeinen geräth er auf dem Festlande Europas noch bis zum 50^0 n. B. und gibt cultivirt in besonders günstigen Lagen noch bis zum 51 bis 53^0 n. B. (Meissen und Dresden, Grüneberg, Crossen, Guben)[2]) trinkbaren Wein. Er erfordert eine mittlere Jahrestemperatur von 10 bis 11^0 und eine mittlere Temperatur der Sommermonate von 18 bis 20^0. Die Jahrestemperatur ist weniger maassgebend, weil die Bildung des Zuckers unter Mitwirkung der Sommerwärme und intensiven Sonnenlichtes vor sich geht. Ein Klima mit strengem Winter und heissem Sommer ist daher dem Weinbau günstiger, als ein Klima mit gemässigtem Sommer und mildem Winter. England mit einer mittleren Jahrestemperatur von 11^0 ist folglich zum Weinbau gänzlich ungeeignet. Von grossem Einfluss auf die Qualität des Weins ist die Jahreswitterung; während der Periode des Wachsthums ist Feuchtigkeit, während des Reifens Sonnenhitze am zuträglichsten. Der Weinstock gedeiht fast auf allen Bodenarten, sofern dieselben nur die zum Wachsthum der Rebe erforderliche Menge von Kali enthalten; am besten sagt ihm ein warmer, lockerer Boden zu, weniger ein kiesiger, am wenigsten ein schwerer, feuchter Lehmboden mit nassem Untergrund. Besonders gut kommt der Weinstock auf verwitterten Feldspathgesteinen (Granit, Syenit, Gneiss) und auf vulkanischem Boden fort. Thonschiefer, Thonmergel, Gyps, Kalk- und Kreideboden sind dem Weinbau sehr förderlich. — Die Benutzung der Weintraube ist eine höchst mannigfache, ausser zur Bereitung von Most und Wein, wird sie zum unmittelbaren Genusse verwendet; ausserdem dient sie zur Bereitung des ächten Traubenzuckers, des Franzbranntweins (Cognacs), des Weinessigs u. s. w. Die Weintrester (Treber) finden zur Darstellung eines Fermentöles, des Marköles *(huile de marc)*, die Kerne zur Bereitung von Oel, die Weinhefe zur Fabrikation von Weinsäure und Potasche Anwendung. Durch Trocknen so zubereitet, dass sie einer längeren Aufbewahrung fähig sind, heissen die Weintrauben Cibeben und Corinthen.

Traubenlese. Die Zuckerbildung beginnt in der Traube schon früh und in dem Maasse wie der Zuckergehalt steigt, tritt die Säure zurück. Mit dieser Abnahme geht eine stetige Zunahme der Mineralbestandtheile Hand in Hand. Die von C. Neubauer ausgeführten Analysen von Trauben vom Neroberg bei Wiesbaden (1868) zeigten

am 27. Juli	0,6	Proc. Zucker	und	2,7	Proc. freie Säure.	
„ 9. Aug.	0,9	„ „	„	2,9	„ „ „	
„ 17. „	2,3	„ „	„	2,8	„ „ „	
„ 28. „	8,2	„ „	„	1,9	„ „ „	
„ 7. Sept.	11,9	„ „	„	1,2	„ „ „	
„ 17. „	18,4	„ „	„	0,95	„ „ „	
„ 28. „	17,5	„ „	„	0,8	„ „ „	
„ 5. Oct.	16,9	„ „	„	0,8	„ „ „	
„ 12. „	18,6	„ „	„	0,9	„ „ „	
„ 22. „	17,9	„ „	„	0,6	„ „ „	

Da die Trauben um so mehr Zucker enthalten, je reifer sie sind, und um so alkoholreicheren Wein geben, je mehr Zucker sie enthalten, so darf die Traubenlese (der Herbst) nur im möglichst reifen Zustande der Beeren stattfinden[3]). Die Reife erkennt man daran, dass die Beeren der weissen Trauben an der Sonnenseite nicht mehr grün, sondern bräunlichgelb und durchscheinend sind, die der rothen und blauen Trauben schwarz erscheinen und beide schon anfangen welk zu werden, die Kerne sich leicht vom Fleisch lösen und die Traubenstiele braun und welk

1) *Literatur:* E. Roth, Die Weinbereitung und Weinchemie, Heidelberg 1877; J. Nessler, Die Bereitung der Weine, Braunschweig 1875; H. W. Dahlen, Die Weinbereitung, Braunschweig 1879; J. 1880. 629; 1881. 751; 1882. 816; 1883. 846.

2) Bis 1740 wurde bei Berlin viel Wein gebaut.

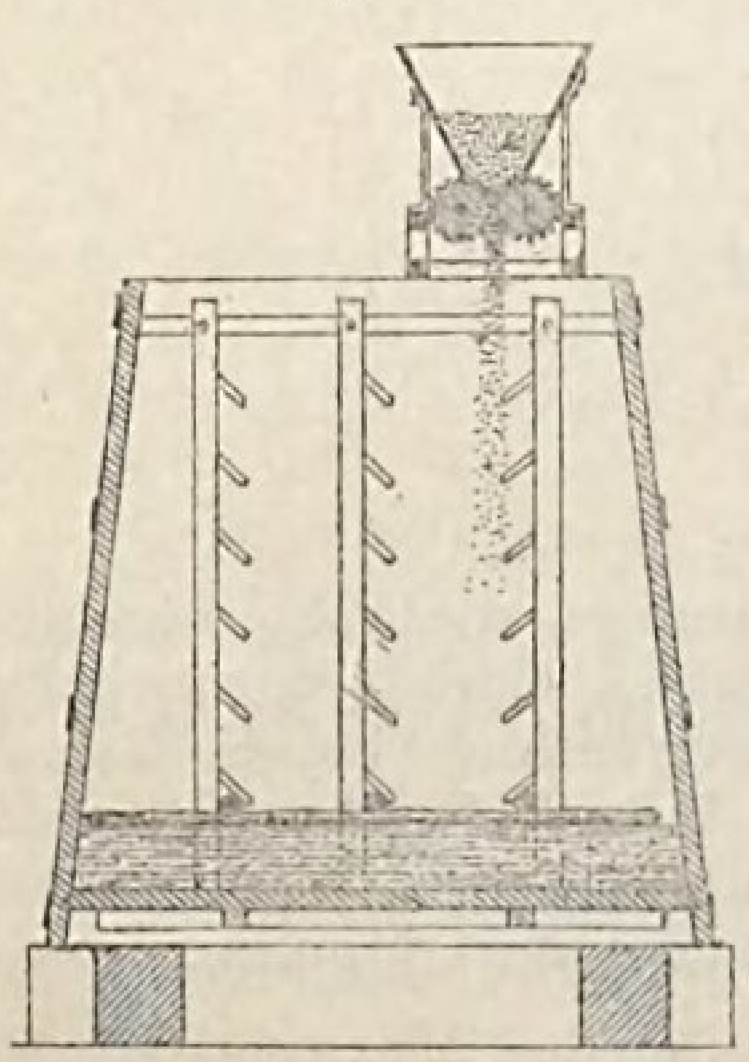
3) Vgl. J. 1878. 896; 1882. 815.

geworden sind und am Gelenk leicht abbrechen. Das Abbeeren (Ablösen, Rappen) von den Traubenstielen (Kämmen oder Trappen) geschieht entweder mit der blossen Hand, oder mittels eines Weidengeflechtes, welches etwa 1,5 Cent. weite Oeffnungen hat, durch die man die abgerissenen Beeren in eine untergestellte Kufe fallen lässt, oder mittels der Raspel, einem hölzernen oder messingenen Gitter, deren Stäbe oben scharfe Kanten haben und Zwischenräume zwischen sich lassen, welche den Beeren, aber nicht den Kämmen Durchgang gestatten, oder endlich mit Hülfe der Gabel, einem 0,5 bis 0,6 Meter langen Holze, das sich in der Mitte in drei Aeste oder Zinken theilt. Die Kämme enthalten viel Gerbsäure, es ist daher im Ganzen zu empfehlen, alle Beeren, bevor sie zerdrückt werden, von den Stielen zu trennen, selbst bei rothen Weinen, damit die Weine zarter und früher geniessbar werden. In einzelnen Fällen, wenn die Beeren zu wenig Gerbsäure und zu viel schleimige Bestandtheile haben, ist es rathsam, die Kämme nicht von den Beeren zu trennen; die Weine klären sich dann leichter und schneller und werden haltbarer.

Das Pressen der Trauben.

Die noch an ihren Kämmen befindlichen oder von denselben getrennten Beeren werden nun zerquetscht, dadurch geöffnet und der Saft aus denselben blosgelegt. Das Zerdrücken geschieht meist sofort in dem Weinberg in einer Beute (Bottich, Hotte, Mostelschaff) entweder durch Zerstampfen mit einer hölzernen Keule (dem Moster), oder durch die Traubenmühle oder durch Zertreten mit den Füssen. Eine sehr zweckmässige Vorrichtung zum Zerdrücken der Beeren ist eine Quetschmaschine mit zwei cannellirten, locker an einander gestellten Walzen, welche mit Hülfe von Kurbeln in entgegengesetzter Richtung gedreht werden. Will man den Saft (Most, Weinmost, Traubensaft) sogleich von den Kämmen, Kernen und Schalen trennen, so wendet man eine an dem Boden und den Seitenwänden durchlöcherte Butte, in welcher, nachdem der Most abgeflossen ist, die Kämme und Häute zurückbleiben, an. Die Butte ist über dem Gährbottich angebracht. Man hat darauf zu sehen, dass alle Beeren geöffnet und zerdrückt werden, um allen Saft bloszulegen und zur Selbstgährung zu bringen. Soll der Most über den Kämmen und Häuten gähren, so lässt man die ganze Masse beisammen und presst den Saft erst von den Trestern ab, sobald die Gährung mehr oder weniger vorgeschritten ist. Für sich allein gegohren, gibt der Most einen minder gefärbten, reiner schmeckenden, aber weniger haltbaren Wein. Lässt man ihn mit den Schalen gähren, so gewinnt der Wein, wenn die Trauben blau und roth sind, eine rothe Farbe und aromatische Bestandtheile, welche in den Schalen enthalten sind und erst während der Gährung in Folge der Entstehung von Alkohol sich lösen: ein solcher Wein wird weit eher trinkbar, da die Gerbsäure, die aus den Kernen sich löste, eine schnellere Abscheidung der trübenden Proteïnkörper bewirkt. Man erreicht dasselbe Resultat, wenn man die ausgepressten Trester entweder ganz oder nur zum Theil unter den gährenden Most mischt.

Fig. 284.



Nach Perret (J. 1884. 934) sind in einer Kufe (Fig. 284) 6 aufrechte Pfeiler angebracht; jeder ist mit 6 schräg nach unten gerichteten Haken versehen, welche je 25 Centim. von einander entfernt sind. 6 aus 6 bis 8 Centim. von einander entfernten Leisten gefertigte Hürden sind derart in der Kufe angebracht, dass sie beim Füllen derselben in die Höhe steigen können, aber nur so weit, wie es die Widerhaken der Pfeiler gestatten, so dass durch diese Hürden ein Emporsteigen der Trester verhindert wird. Unter die oberste Hürde legt man zweckmässig eine dünne Schicht Stroh, um durch die wallende Bewegung, welche im Bottiche während der Gährung herrscht, mit emporgerissene vereinzelte Beeren zurückzuhalten. Beim Abziehen des Weines senken sich die Hürden mit den dazwischen liegenden Trestern zu Boden, indem sie von den schrägen Widerhaken hinuntergleiten. Das Verfahren ist beachtenswerth.

Die Weinpressen oder Kaltern (Keltern) sind sehr verschieden construirt. 100 Th. Trauben geben 60 bis 70 Th. Most. Was zuerst von den Pressen abfliesst, ist der Saft der reifsten Trauben; der später bei stärkerem Pressen abfliessende Theil ist immer reicher an Säure und Gerbstoff, welche theils von den unreifen harten Beeren herrühren, welche jetzt erst zerdrückt werden, theils aber auch von den Kämmen und Hülsen. Man unterscheidet hierdurch Vorwein, Presswein, Tresterwein u. s. w. Die Pressrückstände, die Trester, welche ausser Weinsäure, Gerbsäure, auch noch bouquetbildende Substanzen enthalten, übergiesst man mit etwas Wasser und presst sie nochmals, wodurch eine Art Nachwein, Lauer, gewonnen wird. Neuerdings übergiesst man, nach Petiot's Vorschlage, die Trester mit Zuckerwasser und lässt letzteres über den Trestern gähren; die so erhaltene weinähnliche Flüssigkeit heisst petiotisirter Wein.

Chemische Bestandtheile des Mostes.

Die Traube besteht aus den Kämmen, den Schalen oder Hülsen, den Kernen und dem Traubensafte. Unsere Kenntniss über die Zusammensetzung aller dieser Stoffe ist, mit alleiniger Ausnahme des Traubensaftes, ungeachtet vielfacher Untersuchungen, noch mangelhaft. Von den Kämmen ist nur bekannt, dass sie neben Cellulose viel Gerbsäure und eine stark sauer schmeckende Säure enthalten, von den Schalen, dass in ihnen der Farbstoff der Trauben, das Oenocyanin, neben kleinern Mengen von Gerbsäure sich befindet, von den Kernen, dass sie neben grossen Mengen einer eigenthümlichen Gerbsäure auch viel fettes Oel (Traubenöl) enthalten, dessen fette Säure mit Aether verbunden zur Bildung des Bouquets des Weines beitragen soll. In dem Traubensafte finden sich neben dem Traubenzucker (einem Gemenge von Dextrose und Levulose) Eiweisskörper (0,2 bis 0,8 Proc., welche unter dem Einflusse gährungserregender Organismen Fermente bilden), Pektin, organische Säuren (Weinsäure und Aepfelsäure, aber keine Citronensäure), kleine Mengen Glykolsäure, auch etwas Inosit und anorganische Stoffe.

Zuckergehalt der Trauben.

Die Beeren der Weintraube enthalten unter allen Obstsorten den meisten Zucker; der Gehalt an Zucker sinkt selten unter 12 Proc., steigt aber auch zuweilen bis zu 26 bis 30 Proc. Das Verhältniss zwischen Säure und Zucker gestaltet sich nach Fresenius in guten Jahren und bei guten Sorten wie 1 : 29, in mittleren Jahren und bei leichten Traubensorten dagegen wie 1 : 16. Wird das Verhältniss zwischen Säure und Zucker noch ungünstiger, z. B. wie 1 : 10, so sind die Trauben unreif und schmecken sauer. Der grosse Zuckergehalt und der Umstand, dass die Säure des Traubensaftes zum grössten Theile von Kaliumbitartrat herrührt, welches sich mit der Zeit aus dem Weine grösstentheils unlöslich als sogenannter Weinstein abscheidet, machen die Trauben zur Weinbereitung weit geeigneter, als jedes andere Obst, dazu kommt noch, dass die bei der Gährung sich bildenden Ester alle übrigen an Lieblichkeit des Geruches übertreffen. Das Verhältniss zwischen Säure und Zucker im Moste einer und derselben Traubensorte charakterisirt besser als jedes andere Kennzeichen die Jahrgänge (vgl. J. 1884. 957). Als Beispiel seien folgende von C. Neubauer (1868) ausgeführte Mostanalysen angeführt:

	Neroberger Riesling	Steinberger Auslese
Grade der Mostwage	95	115
Zucker	18,06	24,24
Freie Säure	0,42	0,43
Eiweissstoffe	0,22	0,18
Mineralbestandtheile (Kali, Phosphorsäure)	0,47	0,45
Gebundene organische Säuren und Extractivstoffe	4,11	3.92
Summe der gelösten Bestandtheile	23,28	29,22
Wasser	76,72	70.78
	100,00	100,00

Die Gährung des Traubensaftes.

Die Gährung des Traubensaftes ist Selbstgährung, d. h. sie erfolgt durch Aussetzen des Traubensaftes an die Luft von selbst, ohne dass es dabei eines Zusatzes von Hefe bedarf. Die Eiweissstoffe des Mostes bilden unter Mitwirkung der auf der Oberfläche der Trauben und in der Luft befindlichen Keime, Sprosspilze, deren Bildung die Ursache der bald eintretenden Trübung des Mostes ist. Sobald Hefe auftritt, beginnt die Gährung und setzt sich in den meisten Fällen bei geeigneter Temperatur bis zur Beendigung der Hauptgährung fort. Die Gährung kann aufgehalten werden durch Temperaturerniedrigung, ferner durch Schwefligsäure, durch das in den Senfsamen enthaltene Schwefelcyanallyl und endlich auch durch Salicylsäure.

Wie früher angegeben, lässt man entweder den ausgepressten Saft für sich allein, oder mit den Trestern, oder endlich mit den Trestern und Kämmen gähren. Die Weingährung ist unter den in Deutschland und Frankreich obwaltenden Verhältnissen Untergährung und beginnt bei 10 bis 15°.

Man unterscheidet drei Abschnitte der Gährung, nämlich

1) die erste oder Hauptgährung, welche in der Regel nach 3 bis 4 Wochen ihr Ende erreicht;
2) die zweite, stille oder Jungweingährung, die sich bis ins Frühjahr erstreckt und
3) die dritte oder Lagergährung bis zur vollkommenen Reife des Weines.

Die Gährung verläuft um so regelmässiger und sicherer, je grösser die Menge der gährenden Flüssigkeit ist; die Gährgefässe sind entweder hölzerne Gährkufen oder Bottiche, oder sie sind von Stein, Cement oder gebranntem Thon; erstere verursachen zwar grössere Unterhaltungskosten und leiden durch Trockne und Nässe, leiten dagegen die Wärme weniger leicht ab und werden in Deutschland fast allgemein angewendet. Man lässt den Most entweder in bedeckten oder geschlossenen Gährbottichen, oder in offenen gähren. Nach der Meinung von Brefeld (der allerdings gegentheilige Ansichten gegenüberstehen), nach welcher Hefe unter Umständen wachsen kann ohne Gährung zu erregen, wie auch andererseits Gährung ohne Wachsthum der Hefe eintritt, sind die offenen Gährbottiche nachtheilig, eben so hält derselbe das in neuerer Zeit vielfach angewendete Lüften des Mostes, wobei man den Most mit einem Schaufelrad oder mit der Babo'schen Mostpeitsche in der Art in Bewegung setzt, dass die Luft eine geraume Zeit hindurch mit ihm in möglichste Berührung kommt, für irrationell, da die Hefe auch ohne Lüftung des Traubensaftes vollkommen ausreiche, um vollständige Weinbildung zu bewirken. Dagegen hält A. Blankenhorn (J. 1878. 903) für weniger hochfeine Weine, namentlich bei hohem Eiweiss- und Zuckergehalt, das Lüften für empfehlenswerth. Handelt es sich um die Herstellung von Traubensaft ohne Trester und Kämme, so beginnt die Gährung bei 9 bis 12° nach und nach und ist nach Verlauf von 4 bis 5 Tagen im Gange; der Most trübt sich und Kohlensäure entweicht unter Bildung einer Schaumdecke, deren Dicke um so geringer ist, je langsamer die Gährung vor sich geht. Dabei nimmt die gährende Flüssigkeit einen alkoholischen Geruch an und der anfangs süsse Geschmack des Mostes verliert sich. Den siebenten Tag etwa werden die Gährungserscheinungen schwächer, bis nach 10 bis 14 Tagen die Flüssigkeit sich zu klären beginnt, die Kohlensäureentwickelung aufhört und die Schaumdecke verschwindet. Die während der Gährung entstandene Hefe hat sich am Boden abgeschieden und der junge Wein, welcher die Hauptgährung überstanden hat, kommt zur zweiten Gährung (stille oder Jungweingährung) auf die Lagerfässer.

Abziehen und Lagern des Weines. Nachdem durch die Hauptgährung der grösste Theil des Zuckers des Mostes in Alkohol, Kohlensäure und die übrigen Gährungsprodukte (Glycerin und Kohlensäure) übergeführt worden ist, findet eine Erniedrigung der Temperatur der gährenden Flüssigkeit statt, welche im Verein mit der Zunahme des Alkoholgehaltes die Gährung dergestalt verlangsamt, dass ihre vollständige Beendigung nicht mit Sicherheit wahrgenommen werden kann. Diese nach der stürmischen Gährung eintretende zweite Gährung ist die Nachgährung. Wollte man den eigentlichen Schluss derselben in den Gährungsbottichen abwarten, so würde unfehlbar eine Säuerung des Weines eintreten, da die bei der stürmischen Gährung vorhandene Kohlensäureschicht den Wein jetzt nicht mehr vor dem Luftzutritt schützt. Sobald die Kohlensäureentwickelung nur noch eine wenig bemerkbare ist und die Temperatur der gährenden Flüssigkeit fast auf die des Gährlokales herabgesunken ist, gibt man den Wein auf Fässer, in denen die Nachgährung sich vollendet, ohne dass Essigsäurebildung zu befürchten wäre. Bei dem Füllen des Weines auf Fässer werden die Trester zurückgelassen. Die Fässer werden bis an den Spund gefüllt und der Spund nur lose bedeckt. Täglich oder alle zwei Tage füllt man nach, damit das Fass immer voll bleibe. Zur Nachgährung zieht man grosse Fässer kleineren vor, nicht nur, weil grössere Mengen Flüssigkeit leichter und gleichmässig vergähren, sondern auch grosse Fässer dem atmosphärischen Sauerstoffe verhältnissmässig weniger Angriffspunkte darbieten. Während der Nachgährung setzt sich an den inneren Wänden der Fässer Weinstein und Hefe, ersterer krystallinisch, letztere als Schwamm, als sogenanntes Fassgeläger ab, von welchem der Wein, sobald die Nachgährung vorüber ist, durch Abstechen oder Abziehen desselben getrennt werden muss. Je nach den klimatischen Verhältnissen und dem Gebrauche zieht man den Wein im Februar oder im März, zuweilen auch schon Ende December auf die Lagerfässer. Mancher Wein bleibt aber auch ein Jahr lang auf der Hefe stehen, ehe man ihn abzieht. Beim Lagern des Weines findet immer noch eine Art Nachgährung (die dritte oder Lagergährung) statt, und der Wein veredelt sich, indem durch die Gährung nicht nur der Alkoholgehalt etwas zunimmt, sondern auch diejenigen Bestandtheile des Weines auf einander einwirken, aus denen sich die Blume oder das Bouquet entwickelt, ferner der Wein durch Ab-

scheidung aller Hefentheilchen sich klärt und noch Weinstein sich absetzt. Die freie Säure nimmt allerdings bei gewissen Weinen durch das Lagern und das damit nothwendig zusammenhängende Auffüllen zuweilen in einer dem Genuss nachtheiligen Weise zu. Die minder feinen Weine werden nach dem Ablagern in kleinere Fässer abgezogen, welche vorher geschwefelt worden sind; die besseren Weinsorten werden zuletzt auf Flaschen gefüllt und gut verkorkt in horizontaler Lage aufbewahrt.

Bestandtheile des Weines.

Der Wein enthält fast alle Bestandtheile des Mostes und Produkte seiner theilweisen Zersetzung; als charakteristische Bestandtheile des Weines, die sich in dem Moste nicht finden, treten auf Alkohol, riechende Bestandtheile, Bernsteinsäure und Glycerin. In dem Weine ist entweder die Gährung vollkommen beendigt und aller Zucker zersetzt, wodurch man die sogenannten trockenen (rein geistigen) oder sauren Weine (z. B. die Franken- und Rheinweine) erhält, oder es ist in dem Weine noch ein Theil des Zuckers unzersetzt enthalten, sei es, dass die Gährung wegen Mangel an Wasser oder an hefebildenden Substanzen, oder wegen zu niedriger Temperatur nicht zu Ende kommen konnte. Letztere Weine heissen süsse Weine, die süssen und dabei dicksaftigen Weine werden Liqueurweine genannt. Von dem erwähnten natürlichen Süssbleiben der Weine hat man zu unterscheiden das Süsshalten oder Versüssen durch theilweises Eindampfen des Mostes, durch Vermischen des Mostes mit etwa 20 Proc. Alkohol, durch Schwefligsäure oder auch durch Zusatz von Zucker. Wenn der Wein mit den Schalen der blauen und rothen Trauben gegohren hat, so nimmt er aus den Schalen entweder darin bereits fertig gebildet enthaltene oder während der Gährung erst entstandene Farbstoffe auf und heisst, wenn er dadurch roth gefärbt ist, Rothwein, hellroth Schiller, wenn er nur röthlich ist Bleichert. Der rothe Wein ist jetzt häufig petiotisirter Wein, dessen Farbe durch Heidelbeeren, Malvenblumen, Hollunderbeeren unter Alaunzusatz, ja selbst mitunter durch Fuchsin erhöht worden ist; auch ist in ihm der zu geringe Gehalt an Gerbstoff durch Tannin corrigirt.

Mit Hülfe künstlicher Erwärmung und dadurch hervorgerufener schneller Gährung erzeugter Wein wird gefeuerter Wein genannt; junger Wein heisst grüner Wein (im ersten Jahre Most), abgelagerter Wein Firnewein. Die riechenden Bestandtheile des Weines zerfallen in zwei Arten, nämlich a) das Aroma, welches bereits mancher Traubenmost, z. B. derjenige der Muskattraube besitzt; b) die wohlriechenden, bei der Gährung sich bildenden Bestandtheile und zwar α) die den Weingeruch überhaupt ertheilende Substanz, welche man in der Regel als Oenanthäther bezeichnet, β) das Bouquet (oder die Blume), die, manchen Weinen fehlend, für andere charakteristisch ist. Mit dem Alter des Weines nimmt das Bouquet ab, während der Oenanthäther dem Weine verbleibt. Ist der Wein reich an Alkohol und Extractivbestandtheilen, so sagt man von ihm, er habe Körper; enthält er viel Alkohol und ätherische Stoffe, so nennt man ihn schwer.

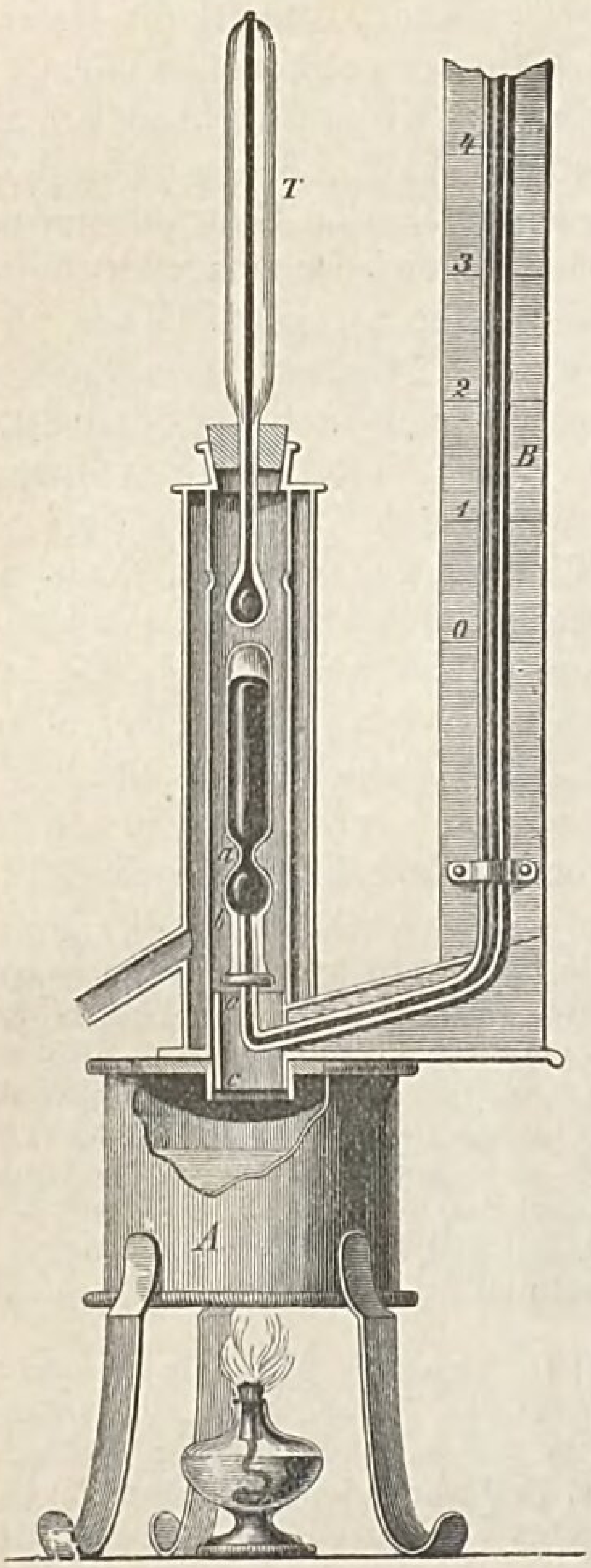
Der Wein enthält neben Wasser, Alkohol (gewöhnlicher) *G*, homologe Alkohole (Propyl-, Butylalkohol) *G*, Aether (Essigäther, Oenanthäther) *G*, ätherische Oele, Traubenzucker (Dextrose und Levulose), Glycerin *G*, Gummi, Pektin, Farbstoff und Fettsubstanz, Proteïnkörper, Kohlensäure *G*, Weinsäure und Traubensäure, Aepfelsäure, Gerbsäure, Essigsäure *G*, Milchsäure (?) *G*, Bernsteinsäure *G*, anorganische Salze. (Die mit *G* bezeichneten Stoffe sind erst während der Gährung entstanden.)

Der Alkoholgehalt der Weine[1]) ist ein sehr verschiedener und richtet sich theils nach der Menge des in dem Moste vorhanden gewesenen Zuckers, theils auch nach der Menge der hefebildenden Eiweissstoffe. Der Alkohol ist hauptsächlich gewöhnlicher Alkohol (Aethylalkohol), ausserdem bilden sich bei der Gährung des Mostes unter gewissen, noch nicht festgestellten Bedingungen Propyl- und Butylalkohol in geringer Menge. Das specifische Gewicht des Weines kann nicht zur Ermittelung des Alkoholgehaltes dienen, da ebenso wie in der Milch, dem Biere und vielen anderen gemischten Flüssigkeiten neben dem Alkohol, der leichter ist als Wasser, sich Stoffe befinden, welche schwerer sind. Das einfachste und sicherste Mittel, die Menge des Alkohols im Weine zu erfahren, besteht darin, den Alkohol abzudestilliren, in dem Destillat mit Hülfe des Pyknometers oder Alkoholometers den Alkoholgehalt zu bestimmen und daraus den des Weines zu berechnen. Gegenwärtig wendet man zur Alkoholbestimmung des Weines auch

1) Weinuntersuchung: J. 1880. 630; 1881. 756; 1882. 818; 1883. 849; 1884. 937.

häufig das Vaporimeter von Geissler in Bonn an, in welchem die Spannkraft der Dämpfe durch eine Quecksilbersäule gemessen wird. Die Tension des Dampfes von absolutem Alkohol ist bei 78,3° dem einer Atmosphäre gleich, während Wasserdampf erst bei 100° einen Atmosphärendruck ausübt. Es lässt sich mithin der Alkoholgehalt einer Flüssigkeit durch die Höhe einer Quecksilbersäule messen, welche bei einer genau bestimmten Temperatur (in dem vorliegenden Falle der Siedetemperatur des Wassers), durch die sich aus der Flüssigkeit entwickelnden Dämpfe emporgehoben wird. Der angewendete Apparat (Fig. 285) besteht wesentlich aus einem Messinggefäss *A*, zur Hälfte mit Wasser gefüllt, welches durch eine untergestellte Lampe bis zum Sieden erhitzt wird, einer zweimal gebogenen Glasröhre *B* auf einer hölzernen Scale, einem cylindrischen Gefäss *O*, welches mit Quecksilber und der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt ist und einem Cylinder von Messingblech, in dessen oberem Theile ein genaues Thermometer *T* sich befindet. Bei der Ausführung des Versuches füllt man das Glasgefäss *O*, indem man es umgekehrt in der Hand hält, bis zur Marke *a* mit Quecksilber an und dann vollständig mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Darauf befestigt man diesen Theil des Apparates auf das Kochgefäss, bringt den Messingcylinder über den Quecksilbercylinder und erhitzt das im Kochgefäss befindliche Wasser bis zum Sieden. Die sich entwickelnden Wasserdämpfe steigen in den Messingcylinder empor und erwärmen das Quecksilber und die zu untersuchende Flüssigkeit bis zur Siedetemperatur des Wassers. Dadurch verwandelt sich ein Theil der Flüssigkeit in Dämpfe, welche auf das Quecksilber drücken und dasselbe in der Steigröhre um so höher hinauftreiben, je mehr Alkohol in der Flüssigkeit enthalten war. Die Scale auf *B* ist so eingerichtet, dass der Stand der Quecksilbersäule anzeigt, wie viele Procente Alkohol dem Gewichte und Volumen nach in der Flüssigkeit enthalten sind. Die nicht flüchtigen Bestandtheile des Weines (Extractivstoffe, Zucker u. s. w.) beeinträchtigen die Resultate nicht. Die freie Kohlensäure muss dagegen vor dem Versuche mittels frisch gebrannten Kalkes, mit welchem man den Wein zusammenschüttelt und dann filtrirt, entfernt werden. Die in dem Weine enthaltenen flüchtigen Aetherarten sind von nachtheiligem Einflusse auf die Genauigkeit der Resultate; wenngleich vorgeschlagen worden ist, diese flüchtigen Substanzen vor dem Versuche durch Kochen der Flüssigkeit mit Kali zu zersetzen, so hat doch die Erfahrung gelehrt, dass eine vollständige Zersetzung aller flüchtigen Stoffe des Weines sehr schwierig auszuführen ist und ein Theil derselben sich der Zersetzung entzieht. Es ist auch nicht unerwähnt zu lassen, dass das Vaporimeter von der Voraussetzung ausgeht, die sich beim Kochen aus dem Weine entwickelnden Dämpfe seien ein Gemisch von Wasser und Dämpfen von gewöhnlichem Alkohol. Da nun aber bei der Gährung des Traubenzuckers sich neben Aethylalkohol auch die homologen Alkohole Propyl- und Butylalkohol in geringer Menge, ferner bei bouquetreichen Weinen ausserdem auch Ester unter noch nicht genau festgestellten Bedingungen bilden, so sind die mit Hülfe des Vaporimeters erzielten Resultate nur dann völlig verlässig, wenn es sich nur um Mischungen von Aethylalkohol und Wasser handelt.

Fig. 285.



Bessere Resultate gibt die Destillationsprobe, indem man 50 Kubikcentim. Wein der Destillation unterwirft, das Destillat unter Zusatz von Wasser auf 50 Kubikcentim. Volumen bringt und aus dem specifischen Gewichte der Flüssigkeit den Alkoholgehalt des Weines erfährt. Auch das Ebullioskop von Tabarié (Fig. 286 S. 601) findet zur Alkoholbestimmung des Weines zuweilen Anwendung. Wasser siedet bei +100° bei 760 Millimeter Barometerstand, Alkohol bei +78,3°. Der Siedepunkt einer alkoholischen Flüssigkeit wird sich daher der Zahl 78,3° um so mehr nähern, je reicher die Flüssigkeit an Alkohol ist. Bei Tabarié's Ebullioskop bringt man den zu untersuchenden Wein in das Gefäss *C′*, dessen Deckel aus dem aufgelötheten Trichter

EH besteht; durch die Lampe *L* wird die Flüssigkeit erhitzt. Die sich entwickelnden Dämpfe erhitzen das Thermometer *tt'* und geben durch die Höhe der Quecksilbersäule den Alkoholgehalt an. Das mit kaltem Wasser angefüllte Gefäss *MM'* soll dem zu hastigen Entweichen der Dämpfe vorbeugen. Ist der Siedepunkt des reinen Wassers an einem gegebenen Orte 99,4°, so entspricht der Siedepunkt einer alkoholhaltigen Flüssigkeit folgenden Alkoholgemengen in Gewichtsprocenten:

96,4°	3 Proc. Alkohol	91,1°	9 Proc. Alkohol
95,3	4 „ „	90,2	10 „ „
94,3	5 „ „	89,7	11 „ „
93,5	6 „ „	89,3	12 „ „
92,7	7 „ „	88,8	13 „ „
91,9	8 „ „	88,4	14 „ „

Seit einigen Jahren hat sich das Ebullioskop von E. Malligand und E. Vidal in Frankreich und Deutschland eingebürgert. In der That gibt dieser Apparat (Fig. 287) bei einiger Uebung gut übereinstimmende Resultate. Er besteht aus einem Messinggefäss *F* von

Fig. 286.

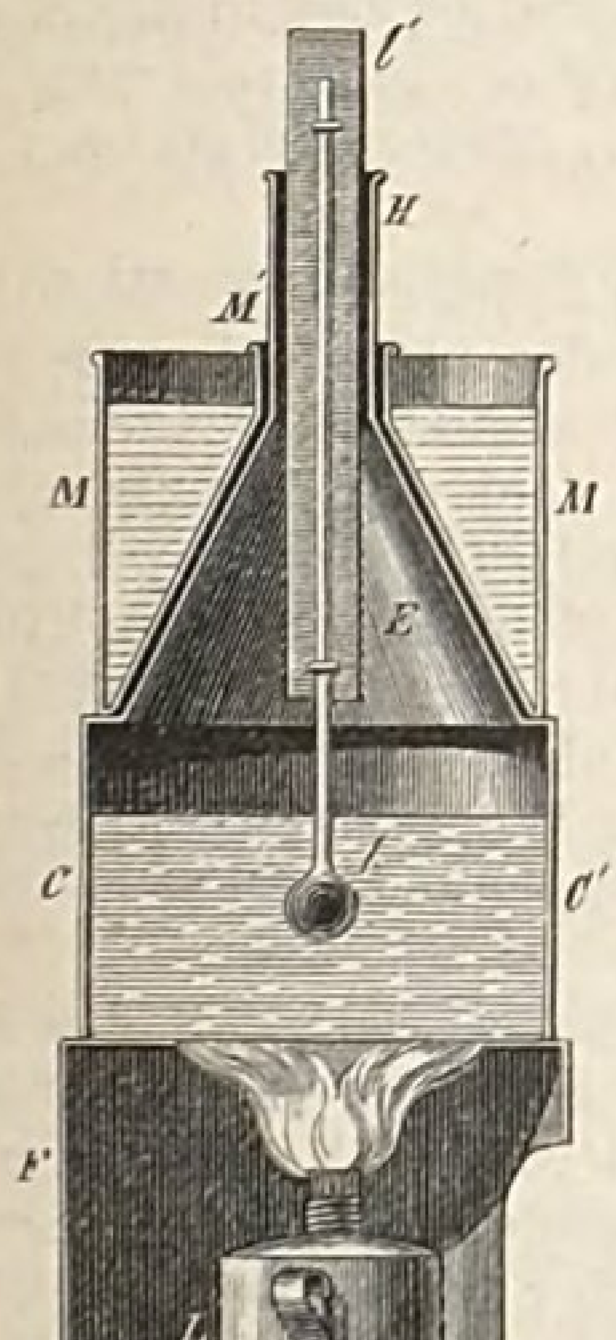
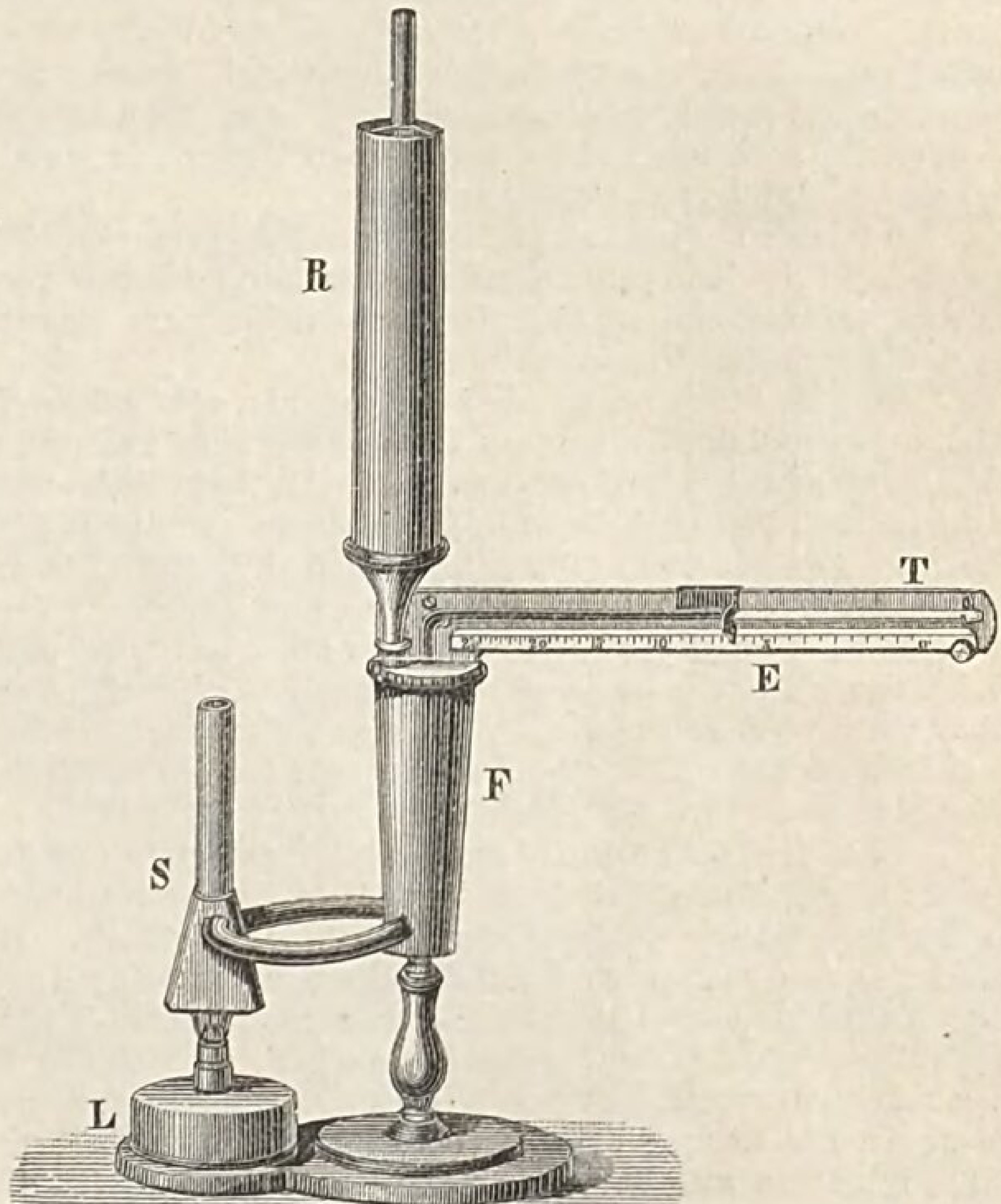


Fig. 287.



der Form eines abgestumpften Kegels und communicirt an seinem unteren Ende mit einem ringförmig gebogenen Gefäss. Ein mit zwei Oeffnungen versehener aufschraubbarer Deckel schliesst das Gefäss *F* vollkommen dicht; die eine der Oeffnungen nimmt den Kühlapparat *R*, die andere das Thermometer *T* auf. Das Thermometer steht horizontal und ist mit einer Scala *E* versehen, auf welcher die Alkohol-Volumenprocente (Grade) von 0 bis 20 oder 25° eingravirt sind. Endlich bedarf der Apparat noch einer Alkohollampe *L* und einer Pipette. Zuerst bringt man in das Kochgefäss Wasser, erhitzt es bis zum Sieden und beobachtet das Thermometer. Der Siedepunkt entspricht dem Nullpunkte des Thermometers und wird genau eingestellt. Hierauf füllt man das Kochgefäss bis zu einem im Innern angebrachten Ringe mit dem zu untersuchenden Weine an und bestimmt durch Erhitzen bis zum Siedepunkte dessen Alkoholgehalt. Selbstverständlich wird der Kühlapparat während des Versuches mit kaltem Wasser beschickt. Sehr alkohol-

reiche Weine werden mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann dem Versuche unterworfen.

Die rothen französischen Weine enthalten 9 bis 14 Proc. (dem Volumen nach) Alkohol, Burgunder 9, 10 und 11 Proc., Bordeaux 10, 11 und 12 Proc. Nach Blankenhorn und Rösler ist der Alkoholgehalt der deutschen Weine (in Volumenprocenten) folgender:

Sachsen (Meissen, Lössnitz)	5,4
Schlesien (Grüneberg)	5,5
Mosel und Saar	9,6
Rheingau	10,9
Hessen	10,2
Pfalz	10,7
Franken (Main und Saale)	11,7
Württemberg	11,4
Baden (Breisgau und Tauber)	11,8

Champagner enthalten 8 bis 12 Proc., Xeres 17 Proc., Madeira 17 bis 23,7 Proc. Die in allen Weinsorten sich findenden Säuren sind ausser der Kohlensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Aepfelsäure und Essigsäure; diese Säuren finden sich theils im freien Zustande, theils in Gestalt von Salzen, die Weinsäure namentlich in Form von Weinstein *(Cremor tartari)* und andern sauren weinsauren Salzen. Die Menge des Weinsteins in deutschen Weinen beträgt 0,17 bis 0,25 Proc. Eine eigenthümliche Gummiart, welche zwischen dem arabischen Gummi und dem Bassorin in der Mitte stehen soll und, von Fauré mit dem Namen Oenanthin bezeichnet worden ist, soll ungeachtet der kleinen Menge, in welcher es vorkommt, manchem Weine eine gewisse dickliche Consistenz ertheilen.

Glycerin ist zuerst 1858 von Pasteur im Weine als normaler Bestandtheil gefunden worden. Mit dem zunehmenden Alter nimmt der Glyceringehalt ab, ja in sehr alten Weinen kommt wahrscheinlich kein Glycerin mehr vor; dadurch lässt sich (nach Pohl) die Speere (Magerkeit) alter Weine erklären.

Zur Bestimmung des Glycerins in Süssweinen werden 50 Kubikcentim. Wein in einem geräumigen Kolben mit etwa 10 Gramm Sand und pulverigem, abgelöschtem Kalk versetzt, dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Kalk mehr gelöst wird, sämmtlicher Zucker in Zuckerkalk übergeführt ist und die Masse auch nach längerem Erhitzen noch deutlich kaustisch riecht. Nun setzt man allmählich 100 Kubikcentim. 96procentigen Alkohol zu, schüttelt gut, lässt den entstandenen Zuckerniederschlag sich absetzen, decantirt oder presst durch ein Flanelltuch den grössten Theil des Niederschlages ab, wäscht den pulverigen Rückstand etwa 2 Mal mit Weingeist aus, filtrirt dann, spült zuletzt den Niederschlag aufs Filter, lässt abtropfen, wäscht, wenn das Filtrat noch schwach gelblich sein sollte, nochmals aus, verdampft den Weingeist des Filtrates und behandelt den Rückstand weiter, wie den ersten Eindampfrückstand eines gewöhnlichen, nicht süssen Weines (J. 1878. 909; 1883. 860; 1884. 937).

Von den Farbstoffen des Weines haben nur die des rothen Weines Interesse; die der gelbbraungefärbten Weine sind oxydirte Extractivstoffe, welche sich ihrem Wesen und ihrer Zusammensetzung nach den Humussubstanzen nähern. Der Farbstoff des rothen Weines ist von Mulder und Maumené mit dem Namen Oenocyanin (Weinblau) bezeichnet worden; er ist dem Lakmusfarbstoff ähnlich, ist im reinen Zustande blau und wird durch Säuren geröthet. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Olivenöl und Terpentinöl, etwas löslich in Alkohol, der mit kleinen Mengen von Weinsäure oder Essigsäure vermischt ist. Mit einer Spur Essigsäure ist die Lösung prächtig blau, auf Zusatz grösserer Mengen Essigsäure geht die Farbe der Flüssigkeit in roth über; mit Alkali neutralisirt wird die Lösung wieder blau. Ueberschüssige Alkalien zerstören das Oenocyanin unter Humusbildung. — Durch Verdampfen des Weines bis zur Trockne bleiben die nichtflüchtigen Bestandtheile des Weines, Extract, zurück, bestehen aus einem Gemenge der nicht flüchtigen Säuren mit Oenanthin, Farbstoffen, Zucker, Proteïnsubstanzen und Extractivstoffen, deren Natur nicht bekannt ist. Die Menge des Extractes ist sehr verschieden und richtet sich nach der Art des Weines und nach dem Vergährungsgrade des Zuckers.

Weigelt hat aus einer Anzahl Lothringer Trauben des J. 1881 Weine hergestellt und diese dann untersucht (siehe Tabelle S. 603).

Bei Untersuchung reiner Naturweine wurden nach Fresenius und Borgmann zur Bestimmung des Extractes 50 Kubikcentim. Wein in einer flachen Platinschale auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand wurde 2 bis 3 Stunden in einem Wassertrockenkasten getrocknet. Bezügliche Versuche ergaben, dass sich hierdurch der Glycerin haltige Extract mit genügender Genauigkeit bestimmen lässt und dass die Fehlergrenze nicht mehr als 0,015 bis 0,02 Proc. beträgt. Durch Veraschen des Extractes wurde der Gehalt an Mineralstoffen bestimmt. Die freie Säure wurde durch Titriren mit 0,1-Normalnatron bestimmt und auf Weinsäure berechnet. Die

	Mörching	Hayingen	Novéant	Corny	St. Julien bei Metz	Ars an der Mosel	Wallières	Marsal	Barzellona
Alkohol, Gew.-Proc. . .	6,21	6,28	6,57	7,00	7,27	7,47	7,93	10,46	12,00
Extract	2,118	2,067	2,000	2,078	1,981	2,264	2,787	2,261	2,528
Nichtflüchtige Säure . .	0,420	0,420	0,495	0,528	0,495	0,480	0,480	0,907	0,412
Flüchtige Säure	0,195	0,117	0,117	0,157	0,170	0,155	0,202	0,135	0,187
Freie Weinsäure . . .	0,026	0,015	0,023	0,028	0,034	0,029	0,033	0,041	0,059
Glycerin	0,638	0,503	0,403	0,244	0,529	0,439	0,380	—	0,773
Mineralstoffe	0,168	0,169	0,156	0,190	0,176	0,206	0,255	0,155	0,205
Schwefelsäure	0,006	0,008	0,004	0,004	0,006	0,009	0,007	0,004	0,126
Phosphorsäure	0,024	0,035	0,026	0,028	0,030	0,047	0,033	0,036	0,031
Polarisation (200 Millim. Halbschatten) . . .	±0	−0,1	±0	±0	+0,1	−,02	−0,1	+0,2	−0,2

Polarisationen wurden im 220 Millim. langen Rohre des grossen Wild'schen Polaristrobometers ausgeführt. Von den mitgetheilten Analysen mögen die der Weine aus dem Hofkeller aus Würzburg angegeben werden:

	Bezeichnung und Jahrgang	Traubensorte	100 Kubikcent. enthalten Gramm							Polarisation
			Alkohol	Extract	Mineralstoffe	Freie Säure	Glycerin	Schwefelsäure	Phosphorsäure	
Rothweine	1875er Leisten . .	—	9,51	3,30	0,35	0,62	1,23	0,082	0,065	±0
	1878er Leisten . .	—	9,49	2,70	0,29	0,54	1,16	0,070	0,065	0
Weissweine	1874er Stein . .	Riesling	9,10	2,40	0,17	0,73	1,03	0,069	0,047	0
	1875er Leisten . .	Riesling	9,70	2,16	0,20	0,64	1,12	0,061	0,033	0
	1876er Stein . .	Riesling	9,00	2,22	0,19	0,68	0,92	0,049	0,041	0
	1876er Leisten . .	Riesling	10,15	2,41	0,20	0,80	0,86	0,029	0,051	0
	1878er Pfülben . .	gemischt	8,90	2,27	0,20	0,54	1,20	0,040	0,036	0
	1878er Pfülben . .	Riesling	9,85	2,74	0,18	0,74	1,26	0,027	0,036	0
	1878er Stein . .	Riesling	9,91	2,78	0,18	0,71	1,34	0,031	0,033	0

Im Allgemeinen ergaben sich folgende Grenz- und Mittelwerthe der untersuchten Traubenweine. 100 Kubikcentim. enthalten Gramm:

	Maxima	Minima	Mittel
Alkohol	10,39	6,42	8,98
Extract	3,30	1,86	2,47
Freie Säure	1,01	0,48	0,65
Mineralstoffe	0,35	0,15	0,23
Glycerin	1,34	0,60	0,96
Schwefelsäure	0,082	0,006	0,035
Phosphorsäure	0,065	0,023	0,042
Kalk	0,021	0,006	0,010
Kali	0,125	0,056	0,091
Magnesia	0,021	0,012	0,016

Anhaltepunkte über die Aschebestandtheile des Weines geben auch die Analysen Hilger's der Mineralbestandtheile der Rieslingstraube aus den ärarialischen Weinbergen bei Würzburg der Lagen „Stein“ und „Leisten“. Mineralbestandtheile: Stein 1,52 Proc., Leisten 1,14 Proc. In der folgenden Tabelle ist die procentische Zusammensetzung der Asche gegeben; zur Vergleichung ist eine Aschenanalyse von Blankenhorn und Rössler für Sylvaner aus Baden (Müllheim) hinzugefügt.

In 100 Theilen Asche:

	Riesling Stein	Riesling Leisten	Sylvaner (Müllheim)
Kali	33,04	34,67	48,46
Natron	1,84	1,21	0,45
Kalk	8,55	11,0	7,33
Magnesia	2,61	1,42	3,75
Eisenoxyd	1,04	0,45	0,10
Kieselsäure	1,00	0,45	1,71
Kohlensäure	22,51	23,78	24,38
Salzsäure	2,29	2,03	0,96
Schwefelsäure	4,54	4,19	4,89
Phosphorsäure	21,08	19,72	7,36

Ueber die wohlriechenden Bestandtheile des Weines, welche oft seinen Werth bedingen, ist etwas Zuverlässiges noch nicht bekannt. Derjenige Stoff, welcher dem Wein den eigenthümlichen Weingeruch ertheilt, ist ein Gemenge von Oenanthäther (Weinblumenäther) mit Alkohol. Der Oenanthäther ist nach einer Untersuchung von C. Neubauer ein Gemisch verschiedener Stoffe, unter welchen Capryl- und Caprinsäure-Aether die bei weitem wichtigsten sind, und ist ein Produkt der Gährung des Mostes. Hinsichtlich des Bouquets ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass es ebenfalls durch während der Gährung entstandene Aetherarten gebildet wird, die aber ihrer äusserst geringen Menge wegen noch nicht mit Sicherheit erkannt und unterschieden werden konnten [1]). Man weiss, dass bei der Gährung des Zuckers neben gewöhnlichem Alkohol Propyl- und Butylalkohol sich bilden; Bernsteinsäure ferner als constantes Gährungsprodukt auftritt; diese Körper, sowie die in dem Traubensafte vorhandenen Säuren (Weinsäure, Aepfelsäure, Traubensäure), nebst dem beim Lagern des Weines sich bildenden (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und die Aldehyde dieser Säuren) und den aus dem Oel der Kerne u. s. w. entstehenden (Oelsäure, Palmitinsäure), können nun eine grosse Anzahl von Estern erzeugen, welche je nach den quantitativen Verhältnissen der Bestandtheile den verschiedenen Geruch der einzelnen Weinsorten bedingen mögen.

Krankheiten des Weines.

Bei der Behandlung und Aufbewahrung des Weines geschehen oft Fehler, in deren Folge Missverhältnisse zwischen den Weinbestandtheilen sich zeigen und Zersetzungen mannichfacher Art auftreten, die der normalen Beschaffenheit gefährlich sind und mit dem Namen der Krankheiten des Weines bezeichnet werden. Nach Pasteur werden diese Krankheiten durch Pilze hervorgerufen, deren Keime in den Wein gelangen und sich dort unter günstigen Umständen entwickeln.

Eine der am häufigsten vorkommenden Krankheiten ist das Zähe- oder Langwerden, wobei der Wein schleimig, dickflüssig wie Oel und fadenziehend wie Leinsamen- oder Eibischwurzelschleim wird; diese Krankheit tritt besonders bei an Gerbsäure armen, daher weit häufiger bei weissen als bei rothen Weinen und zwar gern bei solchen auf, welche zu früh auf Flaschen gefüllt wurden. Der Zuckergehalt nimmt dabei ab; es ist daher wahrscheinlich, dass die Dextrose sich wie bei der schleimigen Gährung in Pflanzenschleim und Mannit umsetzt. Bei kräftigen an Alkohol und Weinsäure reichen Weinen verschwindet das Uebel zuweilen von selbst, ebenso verschwindet es zuweilen plötzlich durch starkes Schütteln des Weines bei Luftzutritt, auch meistens, wenn man durch Zuckerzusatz eine neue Gährung einleitet. Um das Langwerden des Weines zu verhüten, ist ein entsprechender Zusatz von Gerbsäure anempfohlen worden. François empfiehlt 15 Grm. Tannin auf 230 Liter Wein anzuwenden, welches mit gewissen schleimigen Bestandtheilen, die sich namentlich in jungen Weinen in erheblicher Menge finden, eine unlös-

1) Mit völligem Rechte sagt C. Neubauer (Chemie des Weines, Wiesbaden 1870 S. 97): „Alles, was die Kunst zur Nachahmung der Weinblume bis jetzt geliefert hat, ist trotz der bestechenden Namen, wie Perle des Rheins, Moselbouquet u. s. w., mit welchen diese Präparate angepriesen werden, elendes Machwerk. Unser chemisches Wissen über das Bouquet ist äusserst gering und die Wissenschaft steht mit den ihr bis jetzt zu Gebote stehenden Mitteln diesen Geistern des Weines machtlos gegenüber“.

liche Verbindung bildet. — Das Sauerwerden des Weines besteht in der fortschreitenden Umwandlung des Alkohols des Weines in Essigsäure. Die Ursache der Säuerung ist *Mycoderma aceti*, welchen Pilz Pasteur in allen sauer gewordenen Weinproben nachzuweisen vermochte. Dieser Krankheit ist der Wein am häufigsten ausgesetzt; schwacher Alkoholgehalt, höhere Temperatur, Zutritt der atmosphärischen Luft sind die Ursache des Sauerwerdens des Weines. Ist dasselbe erst im Entstehen begriffen, so kann man ihm vorbeugen, wenn man durch eine neue, durch Zuckerzusatz bewirkte Gährung den Alkoholgehalt und die Kohlensäure, das beste Schutzmittel gegen Sauerwerden, erhöht. Einem bereits merklich sauer gewordenen Weine ist nicht mehr zu helfen und es ist in diesem Falle am vortheilhaftesten, einen solchen Wein vollends in Essig übergehen zu lassen. Behandeln mit Schwefligsäure kann die Essigbildung einige Zeit verzögern, aber nicht völlig hindern. Hier und da sucht man die Essigsäure durch Zusatz von Weinsäure nach und nach in Essigäther, der keinen sauren Geschmack mehr besitzt und das Aroma des Weines erhöht, überzuführen. Dass man die Essigsäure durch Neutralisation mit Alkalien und alkalischen Erden nicht entfernen kann, da die essigsauren Salze sämmtlich leicht löslich sind, bedarf kaum der Erwähnung.

Das Bitterwerden der Weine, eine den Rothweinen eigenthümliche Krankheit, hat einen verschiedenen Grund. Es kann vorkommen, dass das Ferment unter noch nicht festgestellten Bedingungen, namentlich Temperaturerhöhung und hohes Alter des Weines, sich in einen bitteren Stoff umwandelt, welcher den Wein fast ungeniessbar macht. Maumené schlägt vor, diesen Stoff durch Zusatz von gelöschtem Kalk (0,25 bis 0,50 Grm. für 1 Liter) auszufällen. Auch die Bildung von braunem Aldehydharz, entstanden aus dem Aldehyd unter Mitwirkung von Ammoniak und Luft, kann einen bitteren Geschmack des Weines hervorrufen. Man hat auch behauptet, dass das Entstehen von citronensaurem Aether, eine allerdings intensiv bitterschmeckende Verbindung, die Ursache des bitteren Geschmackes mancher Weine sei. Neubauer's Versuche haben gezeigt, dass bei den bitter gewordenen Weinen eine Abnahme im Farb- und Gerbstoffgehalt zu erkennen ist und dass dieser Krankheit durch Erwärmen des Weines auf 60° vollständig vorgebeugt werden kann. — Das Kahmigwerden hat in dem Entstehen einer Schimmelpflanze in Gestalt einer weissen Haut auf der Oberfläche alkoholarmer Weine seinen Grund und ist stets der Vorbote des Sauerwerdens. Der Kahm lässt sich dadurch entfernen, dass man so lange Wein durch ein Rohr in das Fass treten lässt, bis der Kahm zum Spunde hinausgetreten ist. — Das Abstehen oder Umschlagen des Weines zeigt sich durch Verschwinden des Alkohols und Zersetzung der Säure des Weines; der Wein erhält einen faden Geschmack und nimmt eine dunkle Farbe an. Bei einem weiter vorgeschrittenen Grade der Krankheit wird der Wein trübe, verbreitet einen üblen Geruch und hinterlässt zuletzt eine saure Flüssigkeit. Das zweifach-weinsaure Kali verwandelt sich dabei in kohlensaures Kali, welches letztere die Farbstoffe des Weines und die in ihm enthaltene Gerbsäure in Humussubstanzen überführt. Im Anfang lässt sich dem Uebel durch Zusatz geringer Mengen von Aetherschwefelsäure vorbeugen. — Der Fassgeschmack, Fass- und Schimmelgeruch entsteht von alten anbrüchigen Dauben der Lagerfässer oder durch Schimmeligwerden der Fässer in dumpfigen Kellern. Behandeln des Weines mit frisch ausgeglühter Holzkohle oder Schütteln mit Olivenöl entfernt zwar den Beigeschmack, entzieht aber auch zugleich einen grossen Theil der aromatischen Weinbestandtheile. In leeren Fässern beseitigt man den Schimmelgeruch am einfachsten durch Ausblasen mit heissen Wasserdämpfen. Vielen Krankheitserscheinungen in der Weinbehandlung kann durch Tanninzusatz vorgebeugt werden.

Pasteurisiren des Weines.

Ein namhafter Fortschritt in der Weinbehandlung ist die von Pasteur eingeführte Conservirungsmethode (das Pasteurisiren). Dieses Verfahren zum Haltbarmachen des Weines, durch welches den meisten Krankheiten, namentlich auch dem Bitterwerden der Rothweine vorgebeugt werden kann, besteht in dem Erwärmen des Weines in Fässern bis zu einer Temperatur von 60°. Der zum Pasteurisiren des Weines dienende und von Rossignol construirte Apparat (der bereits am Rhein und Main vielfach benutzt wird), besteht (Fig. 288 u. 289 S. 606) aus einem Fasse *T*, dessen einen Boden man weggenommen und durch einen kupfernen Kessel *C* ersetzt hat. Der untere Theil dieses Kessels hat die Form eines abgestumpften Kegels; auf dem Rande desselben ist der obere trompetenförmige Theil aufgesetzt, welcher sich zu einer oben offenen Röhre *c* verlängert und an der Aussenseite verzinnt ist. Der zu erhitzende Wein wird in das Fass gebracht; der Kessel ist mit Wasser gefüllt und wird durch eine Feuerung, über welcher er steht, erhitzt. Das Wasser überträgt die aufgenommene Wärme auf den Wein; es erlangt kaum eine höhere Temperatur als der Wein. Der Kessel braucht nicht entleert und wieder gefüllt zu werden, sondern man benutzt immer dasselbe Wasser. Nachdem der Wein die erforderliche Temperatur, welche durch ein Thermometer *t* angegeben wird, erlangt hat, wird er durch einen unten an dem Fasse angebrachten Hahn *r* abgezogen und in die zu seiner Aufbewahrung bestimmten Fässer gefüllt, zu welchem Zweck man ein Kautschukrohr *f* mit dem Hahne verbindet. Sobald das Fass leer ist, füllt man es wieder mit einer anderen Portion Wein,

um die in der Feuerung und dem Wasser angesammelte Wärme zu benutzen. Fig. 289 zeigt, auf welche Art der untere Theil des Fasses dicht schliessend mit dem Kessel verbunden ist. An dem Kessel ist ein verzinnter flacher kupfernerer Ring *a* angelöthet; dieser Ring befindet sich zwischen zwei anderen Ringen, einem ziemlich dicken eisernen Ring *b* und einem 1 bis 2 Centim. dicken Kautschukring *d*. An dem unteren Theil des Fasses befindet sich ferner ein eiserner Reifen *e*, welcher etwas in das Holz der Dauben eingefalzt ist; an diesen Reifen sind Winkeleisen angenietet und diese sind durch Schraubenbolzen mit dem Ringe *b* verbunden. Indem man die Schrauben fest anzieht, wird der Kautschukring zusammengedrückt und dadurch ein dichter Verschluss erzielt[1]).

Fig. 288.

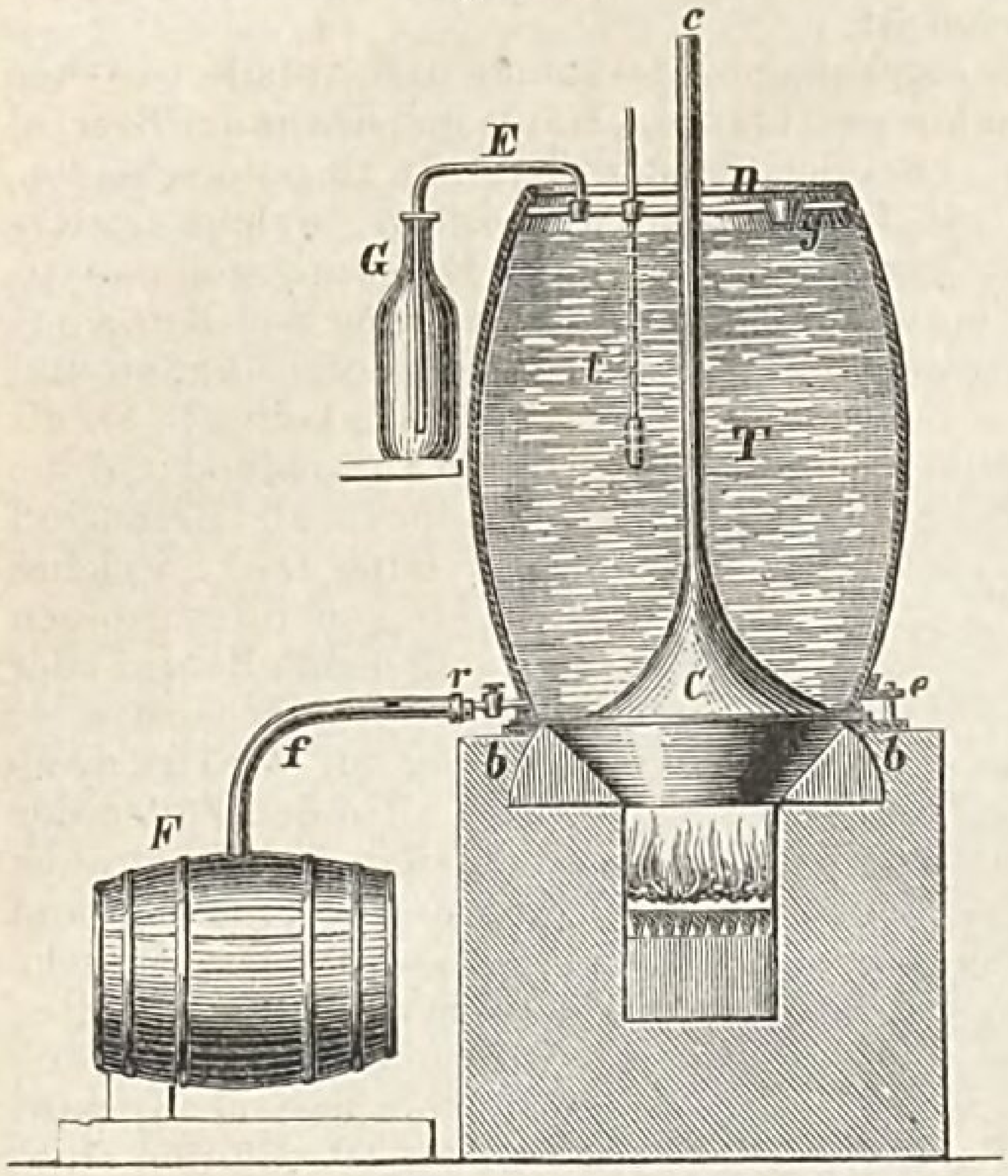
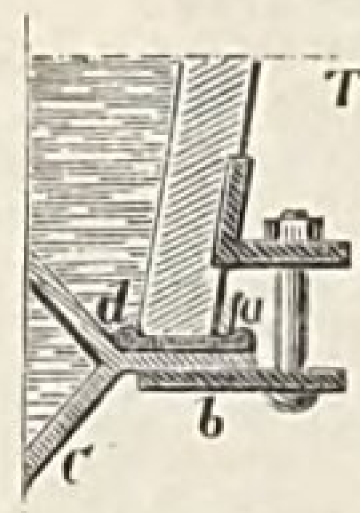


Fig. 289.



Da der Wein sich beim Erhitzen ausdehnt, so macht man das Fass nicht ganz voll; die Folge davon ist, dass der Wein in demselben mit einer gewissen Menge Luft in Berührung gebracht wird. Pasteur hat nun gezeigt, dass man dies vermeiden muss, wenn daran liegt, dass der Wein nicht durch eine rasche Oxydation, welche ein künstliches Altern desselben bewirkt, in seiner Farbe oder seinem Geschmack verändert werde. Im Allgemeinen ist es am besten, dieses künstliche Altern zu vermeiden, um so mehr, als mit demselben gewöhnlich ein Kochgeschmack *(goût de cuit)* sich einstellt, was niemals eintritt, wenn der Wein sehr kurze Zeit unter Ausschluss der Luft erhitzt wird. Die so ausgeführte Erhitzung macht den pasteurisirten Wein sehr haltbar, ohne seine Farbe zu ändern, welche blos oft mehr Glanz bekommt, und ohne seinen Geschmack wesentlich zu verändern (der Geschmack wird nur durch das Entweichen von Kohlensäure beim Erhitzen ein wenig weicher).

Klären und Gypsen des Weines.

Das Klarwerden erfolgt bei den meisten Weinen von selbst, indem sich die hefigen Theile zu Boden setzen, sowie die Gährung beendigt ist. Besonders leicht werden die sogenannten trockenen Weine, d. h. solche klar, welche vollkommen ausgegohren haben und keinen Zucker mehr enthalten. Diese brauchen keine künstliche Klärung. Bei den süssen und fetten Weinen dagegen, welche ausser Zucker noch viele hefebildende Bestandtheile enthalten und die im Weine befindlichen unlöslichen Theilchen sich wegen der Dickflüssigkeit des Weines nicht leicht absetzen können, schreitet man zum Klären oder Schönen; man setzt zu dem zu klärenden Weine einen leim- oder eiweissähnlichen Stoff, welcher sich zuerst mit den trübenden Theilen mischt, dann gerinnt oder zusammenzieht und auf diese Weise die unlöslichen Theile entfernt. Man hat dabei zu vergessen, dass die Farbstoffe des rothen Weines Gerbsäureabkömmlinge sind und zum grössten Theil gegen Leim sich wie Gerbsäure verhalten und gefällt werden. Die zum Klären angewendeten Stoffe sind leimgebende, leimartige Substanzen, wie Hausenblase und Leim, Eiweiss, Blut, Milch und Mischungen, welche eine der genannten Substanzen enthalten oder auch Kaolin und spanische Erde. — Bei der Bereitung von rothem Wein soll ein Gypszusatz zum Most die Farbe erhöhen. Die Erfahrung zeigt, dass die rothe Farbe des Weines sich um so kräftiger entwickelt, je länger die Schalen der blauen Trauben mit der gährenden Flüssigkeit in Berührung bleiben; zu gleicher Zeit muss aber auch die Gährung gemässigt werden; dies geschieht nun durch den Gyps, welcher nach Maumené auf verschiedene Weise wirkt. Wendet man denselben als gebrannten Gyps an, so nimmt er Wasser auf und vermehrt auf diese Weise die Menge des Alkohols, dessen schwächende Wirkung auf die gährungerregende Eigenschaft der Hefe bekannt ist. Ferner verwandelt er die löslichen Kalisalze des Weines in unlösliche Kalksalze

1) Vgl. J. 1870. 429; 1878. 913; 1885. Art. Wein.

und in Kaliumsulfat, eine Umwandlung, die in der That Erfolg haben kann, wenn man in Erwägung zieht, dass man dem Weinstein die Eigenschaft zuschreibt, das Ferment gelöst zu erhalten, eine Eigenschaft, welche dem Kaliumsulfat, das sich übrigens zum grössten Theil unlöslich abscheidet, wahrscheinlich abgeht. Da der gegypste Wein Kaliumsulfat in grösserer Menge enthält und ausserdem auch mit Gyps gesättigt bleibt, so hat wahrscheinlich der so bereitete Wein nachtheilige und unangenehme Wirkungen auf den menschlichen Organismus, so dass ein Gypszusatz bei der Weinbereitung unbedingt zu verwerfen ist.

Rückstände der Weinbereitung. Die bei der Weinbereitung sich ergebenden Rückstände und Abfälle bestehen in den Trestern (Kämme, Stiele, Ranken der Trauben, Häute und Kerne der Beeren) und in dem Weingeläger (Hefe und Weinstein). Bei den Trestern hat man zu unterscheiden, zwischen dem mit Wasser ausgelaugten und den nicht ausgelaugten Trestern, welche letztere nicht unbeträchtliche Mengen von Most enthalten; letztere dienen 1) zur Bereitung von petiotisirtem Wein, nicht zu verwechseln mit dem Tresterwein; 2) zur Erzeugung von Branntwein (Tresterbranntwein); 3) zur Fabrikation von Grünspan; 4) zur Essigfabrikation und zur Beförderung der Essigbildung aus zucker- oder alkoholischen Flüssigkeiten; 5) als Viehfutter, eine in Frankreich für Pferde, Maulthiere und Schafe übliche Anwendung; 6) die ausgepressten oder schon auf Branntwein oder Essig benutzten Trester können als Brennstoff sowie als Düngmittel Anwendung finden; 7) die Traubenkerne können auf fettes Oel, welches sie in einer Menge von 10 bis 11 Proc. enthalten, verarbeitet werden; 8) wegen ihres grossen Gehaltes an Gerbsäure kann man die durch Auspressen oder durch Extraction mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff von dem fetten Oele befreiten Kuchen zum Gerben, zum Schwarzfärben u. s. w. verwenden; eine sehr vortheilhafte Benutzung wäre ferner deren Verarbeitung auf Weinkerngerbsäure, die in den entölten Kuchen bis zu 7 Proc. sich findet und in allen den Fällen der Weinbehandlung anzuwenden wäre, wo man gegenwärtig das den Bestandtheilen der Weintraube fremde Tannin anwendet; 9) aus dem Weingeläger stellt man durch Abpressen, Trocknen und Verbrennen Asche dar, die in Burgund und anderen Gegenden zur Fabrikation der Drusenasche (Weinhefenasche, *cendres gravelées*) dient. Auch die Trester verarbeitet man auf Potasche; 10) die Stiele und Kerne geben beim Verkohlen einen schwarzen Farbstoff (Weinrebenschwarz); 11) das Weingeläger, wesentlich aus Hefentheilen und Weinstein bestehend, wird in den Weinländern vor seiner Verarbeitung auf Potasche oder Weinstein zur Destillation eines eigenthümlich riechenden Branntweins (Drusenbranntwein) benutzt, in welchem sich ein cognacähnlich riechendes Oel befindet, welches unter dem Namen Drusenöl (Weinöl, Cognacöl, *huile de marc*) im Handel vorkommt; 12) aus dem rohen Weinstein, welcher mit etwas weinsaurem Kalk, Farbstoff und Hefe verunreinigt mehr oder weniger dicke Krusten bildet, die sich theils an den Wänden der Weinfässer absetzen, theils in dem Weingeläger enthalten sind, erhält man durch Reinigen den Weinstein (namentlich Kaliumbitartrat), aus welchem man die Weinsäure darstellt, welche zur Bereitung von Back-, Hefen- und Brausepulver und moussirenden Getränken, sowie in der Färberei und Zeugdruckerei eine ausgedehnte Anwendung findet.

Schaumwein. Die Schaumweinfabrikation. Der moussirende Wein oder Schaumwein ist seit Jahrhunderten schon bekannt und geschätzt [1]). Die fabrikmässige Bereitung der Schaumweine in der Champagne stammt jedoch erst aus der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts. Ausser in der Champagne fabricirte man später in Burgund aus den Côte d'or-Weinen, dann auch in Deutschland.

In Deutschland zählt man gegen 50 Schaumweinfabriken mit einer Produktion von 4,5 Millionen Flaschen, wovon 1,8 bis 2 Millionen ins Ausland gehen. In Frankreich wird die jährliche Produktion auf 18 bis 20 Millionen Flaschen geschätzt. Auch in Oesterreich-Ungarn existiren zahlreiche Schaumweinfabriken, namentlich in Niederösterreich, Steiermark und Ungarn; letzteres Land liefert die schwersten von allen Schaumweinen. Italien dagegen den leichtesten in seinem *Vino d'Asti spumante.*

1) Schenken wir der Auslegung Glauben, die gewisse Commentatoren dem Virgil'schen Verse geben: *Ille impiger hausit Spumantem pateram* — so scheinen selbst die Römer den Schaumwein gekannt zu haben. — Brillat-Savarin, der so berühmte Epikuräer, gibt in seiner „Physiologie des Geschmacks" (übersetzt von Carl Vogt, Braunschweig 1865) an, der Champagner sei schon im 14. Jahrhundert bekannt gewesen. Man habe ihn kennen gelernt bei den Bankets, welche Karl VI. von Frankreich dem römischen Kaiser und böhmischen Könige Wenzeslaus zu Rheims im Mai des Jahres 1397 gegeben habe. — Nach anderen Schriftstellern habe der Kellermeister der Abtei von Haut-Villers, Dom Perignon, zwischen 1670 und 1715 den Champagner erfunden. Auf jeden Fall war er zu Voltaire's Zeiten in Frankreich und in Berlin ein bereits populäres Getränk.

Zur Fabrikation des Schaumweins benutzt man vorzugsweise blaue Trauben, so am Rheine die Frühburgunder Traube von Ingelheim, der Mosel-, Main- und Nahegegend und manche Rothweine aus Württemberg (Heilbronn und Esslingen) und Baden (besonders die vom Kaiserstuhl im Breisgau). Sofort nach der Lese wird der Saft ausgepresst, damit kein Farbstoff aus den Schalen sich löse. Die ausgepressten, bald erschöpften Trester geben beim nochmaligen Auspressen einen röthlich gefärbten moussirenden Wein. Der ausgepresste Traubensaft kommt in Kufen, worin er 24 bis 36 Stunden lang bleibt; er setzt darin erdige Stoffe, vegetabilische Unreinigkeiten und fermentbildende Stoffe ab. Darauf zapft man ihn ab und bringt ihn auf Fässer, welche, damit die Gährung möglichst langsam geschehe, in einem kühlen Keller lagern. So lange die stürmische Gährung dauert, muss das Fass täglich aufgefüllt werden. Beim Einfüllen des Mostes in die Fässer ist es zweckmässig, auf 100 Flaschen Most eine Flasche Cognac zuzusetzen, ein Zusatz, der nicht nur den Zweck hat, den Alkoholgehalt und die Löslichkeit des Kohlensäuregases zu erhöhen, sondern und hauptsächlich die Gährung zu mässigen. Nachdem die Hauptgährung vorüber ist, wird das Fass nochmals aufgefüllt und dann verspundet. Gegen Ende December gibt man den Wein in geschwefelte Stückfässer, schönt ihn mit Hausenblase und lässt ihn etwa einen Monat lang ruhig bleiben, worauf man ihn von Neuem absticht. Gegen Ende Februar schönt man zum zweiten Mal und lässt bis zu den ersten Tagen des Monats April ablagern, worauf man den Jungwein klar auf Flaschen zieht. Diejenigen Weine, welche sich am besten zur Schaumweinfabrikation eignen, sollen im Augenblicke des Abziehens an Zucker, Alkohol und freier Säure in der Flasche enthalten: 16 bis 18 Grm. Zucker, 11 bis 12 Volumenprocente Alkohol und ein Aequivalent von etwa 3 Grm. Schwefelsäure an freier Säure. Durch Coupiren (Verstechen, Vermischen) der aus verschiedenen Lagen bezogenen Weine ist man im Stande, dem zur Fabrikation bestimmten Weine, man nennt die Mischung die Cuvée, vorstehende Normalzusammensetzung zu geben. Da der Jungwein nicht mehr als 0,5 bis 0,8 Proc. Zucker enthält, eine Menge, welche nicht hinreicht, um durch Gährung eine lebhafte Mousse zu erzeugen, so muss Zucker zugesetzt werden, was durch Zusatz von sogenanntem Liqueur geschieht. Die für den Schaumwein bestimmten Champagnerflaschen müssen mit grosser Sorgfalt fabricirt und besonders sorgfältig gekühlt sein. Der flüssige Inhalt einer Flasche beträgt 800 bis 810 Kubikcentimeter, der leere Raum unter dem Pfropfen 15 bis 16 Kubikcentimeter. Im Allgemeinen verlangt man von einer Flasche, dass sie Gewicht von 850 bis 900 Grm. habe, gleichmässig dickwandig in allen Punkten sei, die in gleicher Höhe liegen, und keine Steinchen in der Masse enthalte; die Mündung soll konisch sein und von dem äusseren Rande abwärts sich allmählich erweitern, dadurch sitzt der Kork fester, hält sich der Wein besser und der Knall wird verstärkt. Ehedem belief sich der Bruch der Flaschen auf 15 bis 25 Proc. und noch mehr; gegenwärtig ist die Flaschenfabrikation so weit vorgeschritten und die Schaumweinbereitung dergestalt regulirt, dass der Bruch im Mittel kaum 6 bis 8 Proc. beträgt. Ehe der Wein auf Flaschen gefüllt wird, giesst man, hauptsächlich um den Zuckergehalt zu erhöhen, eine gewisse Menge Liqueur in jede Flasche; dieser Liqueur besteht aus weissem Kandiszucker 150 Kilogrm., Wein 125 Liter, Cognac 10 Liter. Die Flüssigkeit wird mit Hausenblase geschönt, dann klar abgestochen und zum jeweiligen Gebrauch im Keller aufbewahrt. Der Rohzucker des Liqueurs ist in dem Champagner, wie Mohr angibt, nach kurzer Zeit ganz in Traubenzucker (d. h. wohl in Invertzucker?) übergegangen. Der Zucker des Liqueurs soll in neuerer Zeit zum Theil durch Glycerin ersetzt werden. In einigen Fabriken soll man (nach Chapelle) den besten Marken arabisches Gummi zusetzen. Je nach dem Geschmack und der Art des zu fabricirenden Schaumweines setzt man zu obigem Liqueur zuweilen Porto, Madeira, Muscatelleressenz, Kirschwasser, Himbeergeist u. dgl. Alle diese verschiedenen Liqueure werden selten in reinem Zustande angewendet, sondern im Augenblicke der Anwendung mit einer besonderen Flüssigkeit, aus einer Mischung von: Wasser 60 Liter, gesättigter Alaunlösung 20 Liter, Weinsäurelösung 40 Liter, Tanninlösung 80 Liter bestehend, gemischt. Man setzt auf ein Stückfass Liqueur 2 Liter dieser Flüssigkeit. — Nachdem die Flaschen gefüllt, verkorkt und ficellirt sind, legt man sie im Gährlokale, einer Halle, in welcher eine Temperatur von 20 bis 24° herrscht, so nieder, dass der Hals unter einem Winkel von etwa 20° geneigt ist, damit die bei der langsamen Gährung entstehende Hefe in den Hals gelange und sich an dem Kork absetze. Nach 8 bis 10 Tagen vergrössert man die Neigung in demselben Sinne und bringt den Winkel auf ungefähr 45°; nach Verlauf von abermals 2 bis 3 Tagen erhebt man den Boden der Flasche noch mehr, um den Absatz so viel als möglich auf dem Korke zu sammeln; zuletzt stehen die Flaschen senkrecht mit dem Korke nach unten gerichtet. Durch die Gährung und das Ablagern des Weines ist in allen Flaschen ein aus Hefe, Kleber und dergl. bestehender Niederschlag entstanden, welcher natürlich zur vollständigen Klärung des Weines aus den Flaschen entfernt werden muss. Zu diesem Behufe befinden sich die Flaschen mit der Oeffnung nach unten in mit Löchern versehenen Tafeln. Damit der Absatz sich in dem Halse der Flasche bis auf den Kork herabsenke, muss jede Flasche täglich und ganz gleichmässig etwa 14 Tage lang gerüttelt werden. Zuweilen kommt es vor, dass der Absatz einem

Häutchen gleich der Flasche anhängt und nicht entfernt werden kann; in solchem Falle ist der Wein nicht verkäuflich und muss in den Gährungsbottich zurückgegossen werden. Das beste Mittel, den Absatz pulverförmig zu machen, besteht in der Anwendung von Tannin und Alaun, und nur aus diesem Grunde setzt man dem Liqueur, wie oben angegeben, eine kleine Menge einer Flüssigkeit zu, welche diese Substanzen enthält. Hat sich aller Absatz auf den Pfropfen abgelagert, so schreitet man zum Entfernen des Absatzes, das Degorgiren oder Ausspritzen genannt. Zu diesem Behufe nimmt der Arbeiter eine Flasche mit dem Halse nach unten und prüft den Wein, um sich von seiner Klarheit zu überzeugen, in welchem Falle man den Draht, der den Kork hält, aufdreht. Eine kleine Menge Wein — 40 bis 60 Kubikcentimeter — wird beim Heraustreiben des Korkes lebhaft aus der Flasche herausgeschleudert. Der leere Raum wird zum Theil mit Liqueur ausgefüllt — diese Arbeit nennt man das Dosiren. Jeder Fabrikant hat eine andere Methode der Liqueurzusammensetzung, die er als sein Geheimniss betrachtet. Durch den Liqueur wird der Wein stärker oder milder, strenger oder süsser gemacht, je nachdem er den Geschmack an den Absatzquellen verlangt. Zugefüllt wird der Liqueur entweder mittels eines Blechmaasses oder einer sinnreichen Maschine, welche genau dasselbe Maass, ohne einen Tropfen Verlust, in jede Flasche bringt. Soll der Wein eine Farbe erhalten, so wird diese dem Liqueur zugesetzt. Mittels einer anderen Maschine füllt man die dosirte Flasche mit klarem, undosirtem moussirendem Weine derselben Art soweit als erforderlich auf, wobei ein statthabender Druck jeden Verlust an Kohlensäure vermeidet, korkt, schnürt kreuzweise mit Bindfaden fest und legt den geglühten Eisendraht darum. Der Pfropf und die Mündung werden mit Stanniol umwickelt. Der Schaumwein enthält ungefähr 6 bis 7 Volumen Kohlensäure und besitzt ein eigenthümliches Aroma, welches sich durch die Einwirkung der Kohlensäure auf die Bestandtheile des Weines zu bilden scheint und vielleicht zum Theil Kohlensäureäther (Aethylkohlensäure) ist. Da die Kohlensäure durch eine Nachgährung entwickelt wird und einer solchen ein mehr als mittlerer Alkoholgehalt nachtheilig ist, so hat man auf den Alkoholgehalt des auf Flaschen zu füllenden Weines grosse Sorgfalt zu verwenden. Der nach vorstehender Methode dargestellte Schaumwein ist gewöhnlich in 18 bis 20 Monaten trinkbar, je nachdem die Jahreszeit der Gährung mehr oder weniger günstig war. Bei der Analyse von vier Sorten Schaumweinen wurden folgende Proc. gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Freie Säure	0,53	0,59	0,73	0,78	0,62	0,65
Alkohol	8,4	9,5	8,5	8,4	9,8	8,4
Zucker	8,2	4,3	6,9	9,1	7,5	5,4
Extract	11,6	7,5	9,8	12,0	11,6	15,2
Spec. Gewicht	1,036	1,029	1,041	1,046	1,039	1,041

1 Sorte aus Chalons, 2, 3 und 4 Würzburger Mousseux und zwar 2 für den Export nach Indien bestimmt, 3 von Oppmann und 4 von Silligmüller, beide in Deutschland höchst beliebte Sorten. 5 von Sotaine u. Comp. in Rheims. 6 Schaumwein einer rheinischen Firma, in welchem ein Theil des Zuckers durch Glycerin ersetzt war.

Die Produktion an Schaumweinen im Deutschen Reiche betrug 1880 in 50 Fabriken

in Preussen (Rheingau, Coblenz, Cöln, Frankfurt a/M., Kreuznach, Freiburg a/U., Neuhaus a/S., Grüneberg)	2 600 000	Flaschen
„ Hessen (Mainz, Bingen)	800 000	„
„ Bayern (Würzburg, Neustadt a/Haardt)	700 000	„
„ Baden (Mannheim, Offenburg)	100 000	„
„ Württemberg (Stuttgart, Esslingen)	250 000	„
„ Sachsen	120 000	„
	4 570 000	Flaschen

im Werthe von 11,4 Millionen Mark.

In Frankreich wurden an Champagner producirt

1850	6 706 776	Flaschen
1875	23 201 452	„

Von letztgenannter Menge wurden

in Frankreich verbraucht	3 664 059	Flaschen
„ „ ausgeführt	19 537 393	„

das Marne-Departement producirte allein vom 1. April 1874 bis 1. April 1875 15 318 345 Flaschen.

Most- und Weinverbesserung.

Most- und Weinverbesserung [1]). Der Werth einer Weinsorte ist ausser von ihrem Alkoholgehalte und ihren aromatischen Bestandtheilen auch noch von ihrem Gehalte an freier Säure abhängig. Je weniger der letzteren sie bei gleichem Alkoholgehalte und der erforderlichen Menge von aromatischen Bestandtheilen enthält, um so geschätzter und werthvoller ist sie. Das Verhältniss zwischen den Hauptbestandtheilen des Traubensaftes, Zucker, Säure und Wasser, stimmt in guten Mosten ziemlich überein, und man kann wol annehmen, dass dieses Verhältniss kein zufälliges sei, sondern dass es zum Charakter und Wesen eines guten Mostes gehöre. Es wäre einseitig und mit der Erfahrung im Widerspruche, wollte man den Werth eines Weines nur aus dem gegenseitigen Verhältniss zwischen Alkohol, Zucker, freier Säure im Weine ableiten, indem ja die aromatischen Bestandtheile und der nie fehlende Glyceringehalt auf den Wohlgeschmack und auf den Werth von so bedeutendem Einflusse sind, nichtsdestoweniger ist man doch allgemein der Ansicht, dass gute Weine ein gewisses und ziemlich genau bestimmtes Verhältniss zwischen Alkohol, Zucker, freier Säure und Wasser erfordern. Solche Trauben, die sich zur Erzielung eines guten Weines nicht eignen, können in zweierlei Weise behandelt werden. Entweder lässt man den durch Auspressen gewonnenen Saft gähren wie er ist, in welchem Falle man einen geringen oder schlechten Wein erhält. Oder man sucht, gestützt auf chemische Analyse, dem mangelhaft zusammengesetzten Moste diejenigen Bestandtheile zu geben oder auch zu entziehen, welche er in zu geringer oder in zu reichlicher Menge enthält, oder mit anderen Worten, man stellt künstlich in dem Weine ein solches Verhältniss der Bestandtheile dar, dass dasselbe, wie der Most- und Weinverbesserer meint, dem guten Moste nahekommt.

Von den gegenwärtig in Anwendung kommenden Methoden der Most- und Weinverbesserung sind als die wichtigsten folgende anzusehen:

1) Zusatz von Zucker zu zuckerarmem Moste und Entziehung der zu grossen Säuremenge des Mostes durch Marmorstaub (Verfahren Chaptal's),
2) Zusatz von Zucker und Wasser zu zuckerarmem und säurereichem Moste (Verfahren Gall's),
3) nochmaliges Gährenlassen der Trester mit Zuckerwasser (Verfahren Petiot's),
4) Entziehung von Wasser durch Frost und Gyps,
5) Entziehung von Säure durch chemisch wirkende Mittel,
6) Zusatz von Alkohol zu schwachem Weine,
7) Versetzen des fertigen Weines mit Glycerin (nach dem Entdecker des Glycerins, Scheele, Scheelisiren genannt).

1) Der Zuckerzusatz zu zuckerarmem Moste gehört zu den ältesten Methoden, den Wein aufzubessern. Den Römern und Griechen war diese Methode bereits bekannt, da aber damals der Rohrzucker noch unbekannt war und man blos Honig, welcher dem Weine einen eigenthümlichen Geschmack ertheilte, und eingedickten Most kannte, der in den Jahren, wo der Zusatz am nöthigsten war, ebenfalls mangelte, so kam sie wenig in Gebrauch. Chaptal gedachte 1800 in seinem Handbuche des Weinbaues dieses Zusatzes und empfahl Zucker (Rohrzucker) in dem geringen Moste aufzulösen, bis dieser so dick geworden, wie er von denselben Trauben in den besseren Jahren wird. Dieser Zusatz von Zucker, womit zugleich eine Entziehung der freien Säure des zu sauren Mostes durch Marmorstaub verbunden ist, fand allmählich immer mehr und mehr Eingang und wurde seitdem mit dem Namen Chaptalisiren bezeichnet [2]).

1) Zur richtigen Erkenntniss dessen, was in der sogenannten Traubensaft- und Weinverbesserung erlaubt und was nicht erlaubt ist, siehe das „Gesetz, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln vom 14. Mai 1879“ erläutert von Fr. Meyer und C. Finkelnburg, Berlin 1879.

2) Bei dem Burgurder, bei dessen Bereitung das Chaptalisiren gegenwärtig noch vielfach angewendet wird, nimmt man allgemein an, dass dieser Wein nicht mehr als 0,6 Proc. freier Säure enthalten dürfe. Ergibt daher die Mostprüfung z. B. 0,8 Proc., so müssen 0,2 Proc. entfernt werden, wobei man von dem Satze ausgeht, dass 50 Th. Marmorstaub (Calciumcarbonat) 60 Th. freie Säure entfernen. Ist der Säureüberschuss beseitigt, so setzt man den Zucker (Hut-

2) Das Gallisiren. Obgleich es nun nahe liegt, dem Moste Das zu geben, was die Natur blos durch den Mangel an Sonnenwärme nicht in genügender Menge zu erzeugen vermochte, so trat doch der allgemeinen Anwendung der Aufwand, den der Zuckerzusatz erforderte, hindernd entgegen. Er lieferte zwar einen alkoholreicheren und darum haltbareren Wein, allein diese Vorzüge gehören doch weniger zu den wünschenswerthesten, selbst wenn diese Vorzüge den erforderlichen Aufwand lohnen sollten. Der bei weitem grössere Theil der deutschen Weine zeigt ausser dem Mangel an Zucker einen Ueberfluss an Säure. Findet nun auch durch den Zuckerzusatz später in Folge des grösseren Alkoholgehaltes eine vermehrte Absonderung des Kaliumbitartrates als Weinstein statt, so enthalten doch die nicht völlig gereiften Trauben eine weit grössere Menge Aepfelsäure als Weinsäure; die Aepfelsäure wird aber nicht ausgeschieden und deshalb bei dem blossen Zuckerzusatze dennoch der Geschmack des Weines beeinträchtigt. Diese Säuren sind, ohne der Qualität des Weines zu schaden, zu vermindern oder unschädlich zu machen. Die Ersten, welche in dieser Hinsicht geeignete Vorschläge, die sich auf den Zusatz von Zuckerwasser (d. h. eine Lösung von Rohrzucker oder von Traubenzucker) bezogen, machten, waren Döbereiner in Jena und Lampadius in Freiberg. Balling (in Prag) und nach ihm Gall (in Trier) haben wesentlich die nämlichen Vorschläge gemacht. Die von Gall empfohlene Methode der Weinverbesserung, das Gallisiren, die, weil sie auch zugleich eine bedeutende Vermehrung der Weinmenge gibt, leider ungemein populär geworden ist, besteht darin, dass man zuerst die besseren Trauben von den geringeren absondert, um davon einen besseren Bouquetwein darzustellen, statt sie mit der meist grösseren Menge geringerer Trauben zu vermischen, in deren Safte die Vorzüge der wenigen völlig reifen Trauben gänzlich verschwinden würden. Den Most der geringeren Sorte soll man sofort nach dem Keltern mit so viel einer Lösung von Stärkezucker in Wasser mischen, dass sein Gehalt an Säure, Wasser und Zucker dem Gehalt an diesen Bestandtheilen in einem guten Traubenmoste gleichkommt. Durch das Gallisiren erhält der Wein theoretisch die eine Bedingung des Wohlgeschmacks, nämlich richtiges Verhältniss zwischen Säure, Zucker, Alkohol und Wasser, und wenn er sonach auch nicht so vorzüglich wird, wie Wein aus sehr guten Trauben, indem ihm die andere Bedingung, der Bouquetstoff, mehr oder weniger fehlt, so wird er doch immerhin besser sein, als wenn er durch Gährung aus dem nicht mit Zuckerwasser versetzten Moste aus geringen Trauben bereitet worden wäre, dem nicht nur eine, sondern beide Bedingungen des Wohlgeschmacks abgehen. Wenn das Gall'schen Verfahren vielleicht vom wirthschaftlichen Standpunkte aus, wenn offen und ehrlich betrieben, empfohlen werden kann, so ist dabei doch vorausgesetzt, dass man einen Zucker verwende, welcher in der That an Reinheit dem Traubenzucker (oder auch Rohrzucker) möglichst gleichkommt[1]). Auf alle Fälle leidet der gallisirte Wein an Bouquetarmuth, wenn nicht der Weinverbesserer auch für diesen Uebelstand Heilmittel in Bereitschaft hat. Nach Gall nun soll ein Normalmost bestehen aus

zucker oder besten Stärkezucker) zu, dessen Menge sich nach dem Alkoholgehalt richtet, welchen man dem Weine zu geben beabsichtigt. Hat man in dem Moste z. B. 15 Proc. Zucker gefunden, so wird der Alkoholgehalt des fertigen Weines 7,5 Proc. betragen. Soll nun letzterer auf 10 Proc. erhöht werden, so muss für je 1000 Kilogrm. Most die entsprechende Zuckermenge, im vorliegenden Falle mithin 50 Kilogrm. Zucker zugesetzt werden. Man geht dabei von der Annahme aus, dass 100 Th. Zucker 50 Th. Alkohol liefern.

1) Zieht man nun aber in Betracht, dass der Gallisirer thatsächlich eine Stärkezuckersorte anwendet, die nach den von C. Neubauer ausgeführten Untersuchungen neben 61,8 Proc. vergährbarem Zucker, für welchen der Nachweis der Identität mit dem Zucker der Traube noch nicht geliefert ist, 20,5 Proc. unvergährbare Substanzen enthält, welche je nach ihrer Beschaffenheit dem gallisirten Wein einen fremden Charakter geben müssen, so ist gerechtfertigt, den Gallisirer, möge er auch noch so sehr *optima fide* zu handeln vorgeben, für den Zwillingsbruder des „Weinschmierers" ansehen. Angesichts des Ueberhandnehmens der Kunstweinfabrikation ist ein energisches Vorgehen gegen die Bereitung von Kunstwein von Seiten der Behörden im Interesse des weinconsumirenden Publikums im hohen Grade angezeigt. Man hat zu verlangen, dass man ein Produkt für das verkaufe, was es wirklich ist, und dass der Verkauf von Kunstwein streng controlirt werde. Allerdings lässt sich der Kunstweinbereitung eine gewisse Berechtigung nicht absprechen, denn das Bedürfniss einer künstlichen Erhöhung des Ertrages liegt sicher in manchen Jahren vor, allein die Mittel, deren wir zur Herstellung eines dem Naturwein nahekommenden Kunstweines bedürfen, fehlen uns vollständig! So lange die Bereitung des Kunstweines im Geheimen betrieben wird, ist sie auch wirthschaftlich von Nachtheil, namentlich in Gegenden, die durch Weinbau berühmt sind, da der Ruf der Weine untergraben wird. — Die Erkennung mit Stärkezucker gallisirter Weine ist durch die Arbeiten C. Neubauer's (J. 1875. 839; 1876. 810; 1878. 914) sehr erleichtert.

Zucker	24,0 Proc.
freier Säure	0,6 „
Wasser	75,4 „

1000 Kilogrm. eines solchen Mostes enthalten demnach 240 Kilogrm. Zucker, 6 Kilogrm. freie Säure und 754 Liter Wasser. Hat nun die Analyse eines Mostes ergeben 16,7 Proc. Zucker und 0,8 Proc. Säure und will man demselben durch das Gallisiren auf die Zusammensetzung des Gall'schen Normalmostes bringen, so hat man zuzusetzen

153 Kilogrm. Zucker und
180 „ oder Liter Wasser

wodurch man 1333 Kilogrm. Most (mithin eine Vermehrung der ursprünglichen Menge von 33 Proc.) erhält. In geringen Jahrgängen, wo der Säuregehalt bis auf 12 bis 14 Proc. sich steigert, beträgt die Vermehrung 100 bis 115 Proc., ja selbst mehr noch.

3) Das Petiotisiren. Das im J. 1850 aufgetauchte Petiotisiren (von Pétiot zu Chaminy in Burgund) geht von der Thatsache aus, dass der nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellte Traubensaft nicht alles in sich aufgenommen hat, was die Traube an färbenden und aromatischen Stoffen enthält und dass in dem Pressrückstande, dem Marke, den Kernen, den Kämmen, noch genug davon enthalten sei, um Zuckerwasser den Geschmack, das Aroma und andere Eigenschaften des Traubensaftes zu geben.

Nach Kayser wurden I. 1250 Liter Trebermost, Leistadter, gemischte Traubensorten gekeltert und der erhaltene Most, in runder Zahl 1000 Liter, der Gährung in üblicher Weise überlassen. II. Die bei I. enthaltenen Trester wurden mit 352 Liter heissem Wasser überschüttet, 12 Stunden digerirt und dann gekeltert. III. 1000 Liter Most I wurden mit 352 Liter Tresterauszug II und 71 Kilogrm. Rohrzucker versetzt und in üblicher Weise der Gährung überlassen. Zu bemerken ist noch, dass der Most I 1,25 Proc. Säure, auf Weinsteinsäure berechnet, enthielt. Der Tresterauszug wurde sofort, die vergohrenen Produkte im April 1883 untersucht. 100 Kubikcentim. enthielten bei 15⁰

	I. Most	II. Tresterauszug	III. Tresterauszug + Most I + Zucker
Alkohol Kubikcentim.	4,8	—	7,5
Extract Grm.	2,32	4,85	2,02
Mineralstoffe „	0,26	0,31	0,23
Säure, auf $C_4H_6O_6$ berechnet „	0,945	0,71	0,59
Weinsteinsäure „	0,256	0,387	0,120
Kali (K_2O) „	0,113	0,157	0,097
Kalk (CaO) „	0,014	0,069	0,018
Magnesia (MgO) „	0,014	0,014	0,012
P_2O_5 „	0,025	0,036	0,027
Schwefelsäure (SO_3) „	0,008	0,013	0,010
Glycerin „	0,520	—	0,860
Zucker „	wenig	3,22	wenig

Vorstehende Zahlen liefern den Beweis, dass wohl von einer Verbesserung eines Mostes gesprochen werden kann, wenn dieselbe nach bestimmten Grundsätzen und innerhalb bestimmter Beschränkungen vorgenommen wird. Der Wein I ist seines geringen Alkoholgehaltes und verhältnissmässig grossen Säuregehaltes wegen kaum noch Wein zu nennen, jedenfalls ist er ungeniessbar und unhaltbar. Die Zusammensetzung des Weines III zeigt das Bild eines kleinen Weines, wie er als Tisch- und gewöhnlicher Trinkwein verlangt wird. Der Wein III zeigt ferner in chemischer Hinsicht keine Abweichung von der Zusammensetzung eines normalen Weines.

4) Zur Verbesserung des Weines hat man ferner die Anwendung des Frostes vorgeschlagen, wodurch die wässerigen Theile vermindert werden. Nach den Versuchen von Vergnette-Lamotte und Boussingault entstehen beim Abkühlen des Weines auf eine Temperatur von 0 bis 6° zuerst Niederschläge von Stoffen, welche bei dieser Temperatur nicht mehr löslich sind. Diese bestehen vorzugsweise in Weinstein, färbenden und stickstoffhaltigen Substanzen und einer Flüssigkeit, welche die Eigenschaft besitzt, bei 6° zu erstarren. Wenn man die Weine vorsichtig von diesen ausgeschiedenen Stoffen abzieht, so werden sie kräftiger, feuriger, alkoholreicher; ihr Hauptwerth besteht aber in dem Verluste der Fähigkeit des Nachgährens und des nachträglichen Absetzens in Fässern und auf Flaschen. Nach den Vorschlägen von Melsens (1873) führt man diese Weinverbesserungsmethode in der Weise aus, dass man den Wein in eine Kältemischung bringt, wo derselbe zu einer Masse erstarrt, die gewissermaassen ein Netzwerk ist von aus reinem Wasser bestehenden Eisstückchen, welches flüssigen Wein einschliesst. Letzterer wird von dem Eise durch Schleudern getrennt. Melsens glaubt, dass das Gefrierenlassen in vielen Fällen das Versetzen der Weine mit Alkohol (Spritten, *vinage*) ersetzen könne. Das Gefrierenlassen (Glaciren) conservirt die Weine, indem es dieselben an Alkohol reicher macht, während das Erhitzen nach Pasteur sie gegen Krankheit schützt.

5) Eine Entsäuerung des Weines durch chemisch wirkende Mittel geschieht ausser durch gebrannten Gyps durch Calciumcarbonat (Marmorpulver, Kreide), Zuckerkalk und neutrales Kaliumtartrat. Ein Zusatz von Calciumcarbonat zu dem Moste oder zu dem Weine ist nicht schädlich, insofern der Wein dabei keine oder nur eine sehr geringe Menge von Kalksalzen aufnimmt; dass Calciumcarbonat nicht zur Abstumpfung der durch saure Gährung bereits entstandenen Essigsäure dienen kann, in welchem Falle der Wein Calciumacetat enthalten und nicht mehr den Namen Wein verdienen würde, bedarf kaum der Erwähnung. Im Principe theilweise mit der Anwendung von Calciumcarbonat gleich ist das von Liebig (1848) vorgeschlagene Mittel der Entsäuerung, das in der Anwendung von neutralem Kaliumtartrat besteht. Liebig ging von der Thatsache aus, dass viele deutsche Weine, namentlich Rheinweine, durch das Lagern und das damit nothwendig zusammenhängende Auffüllen auf der einen Seite zwar an Blume und Geschmack, auf der anderen aber auch in einer dem Genusse nachtheiligen Weise an Säure gewinnen. Anfangs scheidet sich der Weinstein, welcher durch die Verdunstung sowie durch die fortschreitende Alkoholbildung an Löslichkeit verloren hat, ungefähr im gleichen Schritte aus, als er durch Auffüllen im Fasse vermehrt wird. Allein mit dem Auffüllen empfängt der Inhalt eines Fasses zugleich freie Weinsäure, welche sich ebenfalls vermehrt und von einer gewissen Zeit an die Löslichkeit des Weinsteins wieder steigert. Daher die auffallende Säure sehr alter Rheinweine. Die Abstumpfung der freien Säure durch neutrales Kaliumtartrat soll ohne die geringste Beschädigung des Geruches und Geschmackes des Weines geschehen können. — Ein mitunter angewendetes Mittel zur Entsäuerung solcher Weine, die keine Essigsäure enthalten, ist der Zuckerkalk (Calciumsaccharat). Man übergiesst gelöschten Kalk mit der zehnfachen Menge Wasser, rührt gut um, lässt den Kalk absetzen und giesst nach einigen Stunden das über dem Kalkbrei stehende klare Kalkwasser, das einen grossen Theil der Unreinigkeiten des Kalkes enthält, ab, und verwandelt darauf den Brei durch Verdünnen mit Wasser in Kalkmilch, in welcher man Kandis oder Raffinade löst, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist, welche man unter Umrühren in den Wein giesst. Der Kalk wird durch die Säure des Weines unlöslich gefällt, während der Zucker in dem Weine bleibt. Mit dem Zusetzen ist behutsam zu verfahren, da der Zuckergehalt nicht nur die freie Säure, sondern auch die gebundene niederschlägt.

6) Ein allgemein üblicher Zusatz (1 bis 2 Proc.) zum Wein in der Absicht, ihn stärker und haltbarer zu machen, ist der Weingeist (Sprit). Man nennt dieses Verfahren das Alkoholisiren (Spritten, *vinage*). Wenn die Vermischung des Weines mit dem Weingeist — man wendet entweder Franzbranntwein oder entfuselten Kartoffelspiritus an — erst vor kurzem geschah, so kann auch eine nicht geübte Zunge den Alkohol, welcher sich mit den Weinbestandtheilen noch nicht innig gemischt hat, herausschmecken. Ist aber durch längeres Lagern eine vollkommene Vereinigung des Alkohols mit dem Weine erfolgt, so kann man den zugesetzten Alkohol nicht mehr abscheiden, ihn selbst durch den Geschmack nicht mehr erkennen, vorausgesetzt, dass nicht zu viel zugesetzt wurde. Dass ein geringer Alkoholzusatz zum Wein die Gesundheit der Trinkenden nicht beeinträchtigt, ist unzweifelhaft, ebenso, dass gewisse Weinsorten eines mässigen Versatzes mit Alkohol bedürfen, wenn sie die erforderliche Haltbarkeit erlangen sollen. Babo, der das Alkoholisiren unter Umständen empfiehlt, schlägt vor, den Alkohol dem Most zuzusetzen, bevor derselbe Gährungserscheinungen zeigt.

7) Der seit dem J. 1852 in Gebrauch gekommene Zusatz von Glycerin zum fertigen Weine, das sogenannte Scheelisiren, soll in dem Wein, nachdem er die Gährung vollendet, eine den Wohlgeschmack störende unzureichende Süsse auf jeden beliebigen Grad steigern, ohne dass man bei völlig vergohrnem Weine für die Haltbarkeit des Weines etwas zu fürchten hätte.

Die Grenzen des Glycerinzusatzes liegen zwischen 1 bis 3 Liter auf 1 Hektoliter Wein. Durch das Glycerin ist man nach der Meinung der sog. Weinverbesserer in der Lage, auch fertige, selbst flaschenreife Weine noch der Verbesserung zuzuführen, welche bisher ausserhalb des Bereiches der Weintechnik lagen. Bei der Verwendung des Glycerins ist der Umstand nicht zu übersehen, dass das Glycerin, namentlich bei etwas höherer Temperatur, durch Berührung mit Hefe weiter zersetzt wird und dabei Propionsäure bildet. Das Versetzen junger, noch nicht vollständig vergohrner Weise mit Glycerin kann demnach unter Umständen gefährlich werden.

Apfelwein. Aus Aepfeln hergestellter Most enthielt vor und nach der Gährung in 100 Kubikcentim.

	Apfelmost (filtrirt)	Apfelwein
Alkohol	—	5,80 Kubikcentim.
Extract	16,25 Grm.	2,36 Grm.
Mineralstoffe (Asche)	0,35	0,31
Aepfelsäure	0,33	0,31
Essigsäure	—	0,080
Zucker	12,50	0,750
Pektinstoffe	0,62	Spur
Kalk	0,025	0,024
Magnesia	0,018	0,018
Kali	0,106	0,105
Phosphorsäure	0,024	0,022
Schwefelsäure	0,009	0,680
Glycerin	—	0,680

Weinsäure und Citronensäure waren nicht vorhanden. Danach unterscheidet sich Apfelwein von Traubenwein eigentlich nur durch das vollständige Fehlen von Weinsäure und den damit zusammenhängenden grösseren Kalkgehalt. Durch mässigen Zusatz von Weinsäure oder viel Säure haltigem Traubenwein kann ein Produkt erzielt werden, welches von reinem Traubenweine wohl nicht zu unterscheiden ist (J. 1883. 853).

Bierbrauerei.

Geschichte. Abraham a St. Clara sagt in seinem „Buche für Alle" (Würzburg 1711), die Aegypter hätten das Bier erfunden. Erst später tauchte die Angabe auf, Osiris habe 2000 J. v. Chr. das erste Gerstenbier gebraut, weil der dortige Wein nicht ausgereicht hätte, den Durst der Aegypter zu löschen. Andere geben das Jahr 2017 oder 1960 und Aventinus in seinen „Annales Bojorum" das Jahr 1730 v. Chr. an, bis endlich Pasteur geradezu schreibt: Osiris hat das Geheimniss des Bierbrauens seinem Volk gelehrt. — Schon 1715 erklärte der Alterthumsforscher Hardt, Osiris sei ebensowenig eine Person, als Bacchus. Die ägyptische Geschichte lässt sich ferner bis 4125 v. Ch. hinauf verfolgen, somit müsste der Halbgott Osiris die Aegypter die Herstellung des Bieres gelehrt haben zu einer Zeit, wo die Pyramide des Ko bereits 2000 und die grosse Sphynx 1300 Jahre auf die ägyptischen Geschlechter heruntergeblickt hatten. Es ist nun eigenthümlich, dass der Schutzpatron der deutschen Bierbrauer, welcher allgemein als der Erfinder des Bieres verehrt wird, Gambrinus, mit der Schwester des Osiris, der Isis, 1730 v. Chr. vermählt gewesen sein soll, von welcher er die Kunst des Bierbrauens erlernt habe. Er soll König der Tuisker oder Herr von Flandern und Brabant gewesen sein, ein Reich, welches überhaupt nie existirt hat. Coremanns meint dagegen, Gambrinus sei Niemand anders gewesen, als der Herzog Johann I., Sohn Heinrichs III., der Ende des 12. Jahrhunderts lebte und im Turnier zu Bar fiel. Müldener führt nun weiter aus, dieser liebenswürdige Herzog habe sich auch als Ehrenmitglied der Brüsseler Brauergilde aufnehmen lassen, welche sein Bildniss mit dem schäumenden Pokale in der Hand im Gildesaale aufstellte. Erst später wurde aus diesem Jan primus der Bierkönig Gambrinus, der somit sammt seinem göttlichen Schwager Osiris in das Reich der Sage zu versetzen ist. — Wenn wir daher auch wohl darauf verzichten müssen, jemals den Erfinder oder das Jahr der Erfindung des Bieres zu erfahren, so steht doch so viel fest, dass das Bier zuerst in Aegypten hergestellt wurde. Herodot und Diodor erzählen übereinstimmend, dass die Aegypter einen aus Gerste bereiteten Wein, welchen sie ξυϑος (Zythos) nannten, tranken. Aeschilos und Plinius bestätigen dies. Im Papyrus Anastasi IV. finden wir die Beschreibung einer pharaonischen Brauerei. Auf die Herstellung des Bieres bezügliche Angaben finden sich ferner im Todtenbuch und auf Grabschriften. Auch

im Talmud wird mehrfach vom ägyptischen Bier gesprochen. — Dass zur Herstellung gemälzte Gerste verwendet wurde, wird ausdrücklich gesagt; dass Gährung vorhanden war, zeigt die Berauschung. Statt Hopfen wurden jedoch Safran und andere Gewürze angewandt. — Die Aetiopier brauten ihr Bier aus Gerste und Hirse. — Ob die Griechen selbst Bier gebraut haben, ist zweifelhaft, da sie für das Bier nicht einmal ein eigenes Wort haben; Homer kennt nur den Pramnischen Wein. Anscheinend war hier das Trinken von Bier lediglich auf die Arbeiterkreise der Hafenvorstädte beschränkt. Auch die Römer verachteten das Bier. Sie besangen und pflegten nur den Wein, zu dessen Aufbewahrung sie bereits Eiskeller anwandten. — Bei den Spaniern war dagegen das Bier ceria oder celia sehr beliebt, ebenso auch bei den Galliern. Wie Plinius ausdrücklich hervorhebt, kannten diese Völker schon das Mälzen der Gerste, des Weizens und die Gährung. Zu Cäsar's Zeiten, sowie später, von 92 bis 282, war der Genuss von Wein in Gallien überhaupt streng verboten. Hier bei den Galliern trat nun nach Plinius zuerst das Wort cervisia auf, aus welchem im Mittelalter cerevisia gemacht wurde. Abraham a St. Clara leitet den Ausdruck von ceres und vis ab, Georges erklärt das Wort dagegen einfach für gallisch.

Da die Römer das Wort cervisia später selbst annahmen, so scheinen sie auch das Bier erst durch die Gallier kennen gelernt zu haben. — In Deutschland wurde zu Cäsar's Zeiten ebenfalls ausschliesslich Bier getrunken, welches aus Gerste und Weizen bereitet war. Erst der Kaiser Probus brachte die Rebe an den Rhein.

Wie sehr die alten Germanen den Biergenuss liebten, schildert namentlich auch Tacitus im 22. Kap. der „Germania". Damit stimmt auch die Bedeutung, welche das Bier in der nordischen Sage hat. Das Himmelsgewölbe ist der Götter Braukessel. — Als die Götter im Hochsommer den Meergott Aegir besuchten, sassen sie tagelang drunten auf kühlem Meeresgrund und tranken einen Braukessel leer, der eine Meile tief war, aber den Durst der Götter nicht stillen konnte. — Der Donnergott Donar zog ins Riesenland, um seine Stärke zu zeigen, und forderte sie zum Wetttrinken auf; dabei schlürfte er aus dem Horne, das bis ins Meer reichte, so gewaltig, dass er einen Theil des Meeres schluckte, welches in Folge dessen sich selbst heute noch nicht wieder beruhigt hat; nur nennen wir diese Bewegung jetzt etwas prosaisch „Ebbe und Fluth". — Hehn glaubt, die Germanen hätten den Biergenuss von den Kelten gelernt, und von anderer Seite wurde behauptet, die Griechen hätten das Bier verbreitet. Allerdings mögen die Griechen ägyptisches Bier in den Handel gebracht haben, ob sie aber selbst Bier herstellten, ist, wie bereits bemerkt, zweifelhaft. Sie können daher auch nicht wohl die Herstellung desselben nach Gallien oder Spanien gebracht haben. Auch die Angabe, dass die spanischen Kelten ihre durch Vermittlung der Griechen über das Bierbrauen erhaltenen Kenntnisse zu den Galliern und diese wieder dieselben nach Deutschland gebracht hätten, ist bei der unversöhnlichen Feindschaft der beiden letzten Völker kaum denkbar. Ueberdem stammt das deutsche Bier (im althochdeutschen Pior) von dem altsächsischen bere, d. h. Gerste, her, wird somit über Holstein durch die Sachsen übernommen sein. — Berücksichtigt man nun, dass in Panonien und Illirien das Bier, sabaia, allerdings nur von den niederen Volksschichten getrunken wurde, dass Tracien und Phrygien bereits 700 v. Chr. ihr „bryton" hatten, welches nach Hekatäus aus Gerste und Konyze gebraut wurde, dass Xenophon bei den Armeniern Bier fand, welches durch Strohhalme getrunken wurde, weil noch die Gerstenkörner darauf schwammen, und dass auch die Scythen nach Virgil in ihren Erdhöhlen bei prasselndem Feuer ihr Bier tranken, dass ferner die Herstellung des Bieres bei den Germanen, Galliern und Spaniern entschieden Aehnlichkeit mit der der Scythen und Armenier hatte, so kommen wir damit auf Aegypten als die Geburtsstätte des Bieres zurück. — Eine kleinere von Aegypten ausgehende Gruppe umfasst Griechenland, Tracien und Phrygien. Wir dürfen demnach wohl den Ausführungen von Planitz zustimmen, dass Armenier und Scythen die Kenntniss des ägyptischen Bieres in das Innere Asiens gebracht haben. Die dortigen Volksmassen schoben sich nun nach Westen vor, konnten aber auf ihren Wanderungen offenbar nicht an den Weinbau denken, wohl aber unterwegs ihr Bier brauen, welches sie dann auch in ihrer neuen Heimath, Spanien und Gallien, beibehielten. Die Germanen kamen etwas später aus Asien über Skandinavien und Holstein in die deutschen Wälder, wo sie, wie bereits erwähnt, sich dem Biergenuss im vollsten Maasse hingaben.

Einen bedeutenden Fortschritt machte die Bierbrauerei durch die Verwendung von Hopfen, welcher schon im 7. Jahrhundert in Italien dem Biere zugesetzt wurde. Derselbe ist wahrscheinlich zur Zeit der Völkerwanderung von Asien nach Europa eingeführt. Pipin spricht 768 n. Chr. in einem Schenkungsbrief bereits von Hopfengärten. Karl der Grosse gibt zwar sehr genaue Vorschriften für seine Braumeister, erwähnt jedoch nicht den Hopfen, der aber 822 wieder in Urkunden aufgeführt wird. Er wurde dann schon im Jahre 1070 im Magdeburgischen und in Bayern häufig angebaut und wird seit 1240 als Ausfuhrartikel erwähnt. In England wurde der Gebrauch des Hopfens 1400 und 1450 merkwürdigerweise verboten, dann nochmals im 16. Jahrhundert, und erst im 18. Jahrhundert freigegeben. Unter Ludwig dem Frommen geht die

schon unter Karl dem Grossen gepflegte Bierbrauerei namentlich an die Klöster über und erst im 12. Jahrhundert übten auch die Städte das Bierbrauen aus, doch mussten an die Klöster und Fürsten Steuern gezahlt werden. — Wir finden dann schon einen bedeutenden Bierhandel, namentlich von Bremen, Lüneburg, Hamburg; Einbecker Bier ging nach Alexandria und Kairo. Uebrigens hatte man Anfangs nur obergähriges Bier; erst in der zweiten Hälfte des Mittelalters kommt in den bayerischen Klöstern die Untergährung auf. — Die erste allgemeine Blütheperiode des Bieres fällt mit der Renaissancezeit zusammen. Zur Zeit Ludwigs XIV. kam die Brauerei völlig in Verfall, um sich erst in den letzten 50 Jahren zu vorher nie geahnter Vollkommenheit zu entwickeln.

Allgemeines. Unter Bier in der gewöhnlichen Bedeutung des Wortes versteht man dasjenige unvollständig gegohrene und noch in der Nachgährung befindliche geistige Getränk, welches aus gekeimten stärkemehlhaltigen Samen, meist aus Gerste (oder Weizen in neuerer Zeit auch zum Theil aus Reis, Mais, Kartoffeln und Stärkezucker) und Hopfen, Wasser und Hefe durch geistige Gährung, aber ohne Destillation gewonnen worden ist. Es enthält die Bestandtheile des Getreides oder Stoffe, die sich aus diesen Bestandtheilen durch Umsetzung gebildet haben (Maltose, Dextrose, Dextrin, Peptone und Eiweisssubstanzen, Alkohol, Kohlensäure, geringe Mengen von Bernsteinsäure und Glycerin, anorganische Stoffe wie phosphorsaure Salze der Alkalien und alkalischen Erden), sowie gewisse Hopfenbestandtheile.

Nach den Anschauungen des Deutschen Brauerbundes und des internationalen medicinischen Congresses zu Brüssel (1874), welchen sich die des kaiserlichen Gesundheitsamtes anschliessen, haben nur die aus Cerealien und Hopfen gebrauten gegohrenen und in einem gewissen Stadium der Nachgährung befindlichen Getränke als Bier zu gelten.

Bei der Beschreibung des Verfahrens der Bierfabrikation ist dasjenige Verfahren zu Grunde gelegt, welches man in vielen Brauereien Bayerns, Böhmens und Oesterreichs zur Erzeugung des Braunbieres befolgt. Von vornherein ist zu bemerken, dass man Winter- oder Schenkbier und Sommer- oder Lagerbier unterscheidet. Man braut das Bier in Bayern nur in der kälteren Jahreszeit von Oktober bis April, wenn das Thermometer höchstens eine Temperatur von 12 bis 13° zeigt. Ein Theil des Bieres wird nach einer kurzen Lagerung in den Fässern während der Wintermonate getrunken, es bildet das Winter- oder Schenkbier. Ein anderer Theil, zu dessen Bereitung mehr Gerste (Malz) und Hopfen genommen wurde, bleibt in besonderen Lagerkellern bis zu den Sommermonaten und wird von der Zeit an, wo die Bierfabrikation aufhört, bis zum Wiederbeginn der Brauerei genossen; dieser Theil des Bieres wird Sommer- oder Lagerbier genannt.

Materialien der Bierbrauerei. Die Rohstoffe der Bierbrauerei sind: 1) Getreide oder Stoffe, welche dasselbe vertreten können, 2) Hopfen, 3) Hefe, 4) Wasser.

Das Getreide. Obgleich als Material zur Bildung des Alkohols im Bier jede stärkemehl- und zuckerhaltige Substanz anwendbar wäre, so gibt man doch in der Praxis den Cerealien den Vorzug und unter diesen wiederum der Gerste, deren Stärkemehlgehalt weniger schwankt als der anderer Getreidearten, die ferner am leichtesten ein gutes Malz liefert, dessen zuckerbildende Eigenschaft grösser ist als die anderer gemälzter Cerealien. In Bayern zieht man die grosse zweizeilige Gerste (*Hordeum distichon*) allen übrigen Gerstensorten vor. In 100 Th. Gerste (lufttrocken) fand W. Pillitz (1872):

Wasser	13,88
Stärke	54,07
Unlösliche Asche	1,07
Fett	2,66
Zellstoff	7,76
Unlösliches Albuminat	12,43
Dextrin	1,70
Zucker	2,43
Lösliches Albumin	1,77
Lösliche Asche	1,26
Extractivstoffe	1,50
	100,53

Nach Märcker soll eine gute Braugerste einen hohen Stärkemehlgehalt haben, um, wenn sie in Malz übergeführt und in Würze verwandelt ist, einen möglichst hohen Extractgehalt zu bieten. Sie soll ferner eine vollendete Keimfähigkeit zeigen, gleichmässig quellen, gleichmässig und schnell wachsen, wenn ein gutes und gesundes Malz erzeugt werden soll. Der Brauer verlangt ferner von der guten Braugerste, dass das Stärkemehl des Gerstenkornes möglichst gleichmässig und schnell sich auflöse; zu diesem Zweck muss das Innere des Kornes eine eigenthümliche Beschaffenheit haben. Die Gerste muss frei von Schimmelpilzen, frei von Bakterien, vollständig frei von Geruch sein, beim Mälzen und bei dem nachherigen Verarbeiten dürfen aus dieser Gerste keinerlei riechende und schmeckende Stoffe in die Würze und das Bier übergehen. Endlich verlangt der Brauer, dass die Gerste einen gewissen Stickstoffgehalt besitze, oder aber auch, wie man dem nach neueren Untersuchungen wohl auch entgegenstellen kann, dass ein gewisser Stickstoffgehalt in der Gerste nicht überschritten werde. Märcker fand in der bestbezahlten Saal-Gerste keinen höheren Proteïngehalt als 9 bis 9,5 Proc. 100 Gerstenkörner wiegen 3 bis 5,26 Grm. Die beste Gerste enthält 6,5 Proc. Schalen, andere bis 14,2 Proc. — Bei der Brenngerste ist dagegen eine gewisse Feinschaligkeit des Kornes allerdings auch erwünscht, aber namentlich eine möglichst gleichmässige Dicke der Schale. Die Dicke und Beschaffenheit der Samenschale ist ja von Einfluss auf die Zeit und die Gleichmässigkeit des Quellens, und die letztere ist wiederum von Einfluss auf die Güte des Malzes, auf die Entwicklung des keimenden Samenkorns. Die Feinschaligkeit als solche kann man nicht unbedingt als ein Erforderniss für eine Brenngerste bezeichnen, wohl aber die Gleichmässigkeit der Schale. Für die Brenngerste, ebenso wie für die Braugerste, ist es ferner nothwendig, dass ihre Keimfähigkeit eine sehr hohe sei. Ein geringeres Erforderniss als für die Braugerste ist es für die Brenngerste, dass sie einen hohen Extractgehalt besitze. Ganz gleichgültig ist die Extractmenge freilich für Brennzwecke auch nicht, denn die Gerste trägt mit ihrem Stärkemehlgehalt auch zur Erzeugung von Spiritus bei; aber von so hohem Werth ist ein hoher Stärkemehlgehalt der Gerste, welche als Malz in Brennereien Verwendung findet doch nicht, wie für die Brauereizwecke. Endlich aber ist ein niedriger Proteïngehalt für die Brenngerste aller Wahrscheinlichkeit nach nicht nur nicht erwünscht, sondern es ist umgekehrt sogar erwünscht, dass die Brenngerste einen hohen Proteïngehalt besitzt. Die Brenngerste wird lediglich verwandt, um Diastase zu erzeugen, welche letztere aus den stickstoffhaltigen Substanzen des Samenkorns entsteht, die beim Keimungsvorgange eigenthümliche Veränderungen erleiden. Die Eiweissstoffe des Samenkorns werden dabei in die Diastase übergeführt, welche im Stande ist, Stärkemehl in Maltose und Dextrin zu verwandeln. Die Diastase[1]) gehört direkt zur Klasse der Eiweissstoffe, und wird zweifellos nur aus den Proteïnstoffen des Samenkorns entstanden sein, so dass für diese Zwecke eine an Proteïn reiche Gerste vorzuziehen sein wird (vgl. S. 625).

Neben der Gerste finden (mit Ausnahme von Bayern) zuweilen Reis, Mais, Kartoffelstärke und Kartoffelzucker, hier und da auch Glycerin und Melasse Anwendung.

Hopfen. Das, was man in der Bierbrauerei mit dem Namen Hopfen[2]) bezeichnet, sind die weiblichen Blüten (Zapfen, Kätzchen) der Hopfenpflanze (*Humulus lupulus*), einer perennirenden Pflanze aus der Familie der Urticeen.

Unter den zarten, dachziegelähnlich übereinander liegenden Schuppen der Hopfenkätzchen befinden sich goldgelbe nierenförmige Körner (Drüsen), die sich durch Klopfen und Absieben von den Blättchen trennen lassen. Diese Drüschen hat man mit dem Namen Hopfenmehl

1) J. 1880. 624; 1882. 734; 1884. 974.
2) J. 1880. 638; 1882. 854; 1884. 975; 1885 Art. Hopfen.

bezeichnet (früher nannte man es Lupulin und suchte darin allein die Wirkung des Hopfens, jetzt weiss man aber, dass auch die übrigen Theile des Zapfens wirksame Bestandtheile enthalten). An einer gründlichen Untersuchung aller derjenigen Hopfenbestandtheile, die in der Bierbrauerei in Betracht zu ziehen sind, fehlt es noch. Das ätherische Hopfenöl, welches sich in der Menge von 0,8 Proc. in dem lufttrocknen Hopfen findet, ist gelblich gefärbt, stark, aber nicht bedeutend nach Hopfen riechend, brennend und schwach bitter schmeckend, nicht narkotisch wirkend. von 0,908 spec. Gewichte und Lakmuspapier kaum röthend. Es braucht mehr als 600 Th. Wasser zur Lösung. Es ist schwefelfrei und gehört zu der Gruppe ätherischer Oele, welche ein Oel von der Formel C_5H_8 als gemeinsamen charakteristischen Bestandtheil enthalten; es ist ein Gemenge eines mit dem Terpentinöl und Rosmarinöl isomeren Kohlenwasserstoffes C_5H_8 mit einem sauerstoffhaltigen Oele $C_{10}H_{18}O$, das mit dem Valerol die Eigenschaft gemein hat, durch oxydirende Einwirkungen und schon an der Luft in Valeriansäure (Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$) überzugehen. Die Oxydation des sauerstoffhaltigen Bestandtheiles des Hopfenöles zu Valeriansäure ist die Ursache des dem alten Hopfen eigenthümlichen Käsegeruches. Das Hopfenöl findet gegenwärtig bei der Darstellung von Exportbieren und anderen Luxusbieren Anwendung. — Die Gerbsäure des Hopfens findet sich in den verschiedenen Hopfensorten in der Menge von 2 bis 8 Proc. Dieselbe ist eine sogenannte eisengrünende Gerbsäure, geht beim Behandeln mit Säuren und Synaptase, sowie durch die Gährung nicht in Gallussäure über und bildet bei der trocknen Destillation keine Pyrogallussäure. Nach Etti (1876) ist sie identisch mit der Eichenrindengerbsäure und dürfte weniger als Säure, sondern vielmehr als zusammengesetzter Aether zu betrachten sein, der in nächster Beziehung zum Maclurin (Moringerbsäure, Phloroglucin-Protocatechusäure) steht. — Das sogenannte Hopfenharz ist in Wasser sehr schwer löslich, namentlich in reinem Wasser und bei Abwesenheit des ätherischen Hopfenöles. Wasser jedoch, welches Salze, namentlich Gerbsäure, Gummi und Zucker enthält, löst davon beträchtliche Mengen auf, besonders bei Gegenwart von Hopfenöl. Es schmeckt anhaltend und intensiv bitter und leidet, in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt, in längerer Zeit eine Zersetzung, in deren Folge es unlöslich wird in vielen Lösungsmitteln, in denen es zuvor löslich war. Schneller geht diese Umänderung im Sonnenlichte vor sich. Hopfenharz und Hopfenbitter sind indessen nicht identisch, ersteres ist in Aether löslich, letzteres nicht. Griessmayer hat in dem Hopfen ein Alkaloïd nachgewiesen, welches er Lupulin nannte und ausserdem in vielen Sorten auch das Trimethylamin. Ersteres ist flüssig, flüchtig, von betäubendem Geruch und laugenhaften, ekelerregenden, aber nicht bitterem Geschmack; es zeigt in vieler Hinsicht Aehnlichkeit mit dem Colchicin (Lecithin ?). Von geringerer Bedeutung sind die übrigen Bestandtheile des Hopfens, das Gummi und extractive färbende Substanzen. — Bei 100° getrockneter Hopfen gibt 9 bis 10 Proc. Asche, welche 15 Proc. Phosphorsäure, 17 Proc. Kali u. s. w. enthält.

Conserviren des Hopfens.

Die Qualität des Hopfens ist von wesentlichem Einflusse auf die Beschaffenheit, die Feinheit des Geschmackes und die Haltbarkeit des Bieres. Ist während der Hopfenernte ungünstiges Wetter, so kann der Werth des Hopfens beträchtlich leiden. Bei feuchter Witterung lässt sich der Hopfen kaum trocknen, ohne dass an den innern Stengeln der Deckblättchen Schimmelflecken zum Vorschein kommen. Das Trocknen mit Hülfe von erwärmter Luft ist ungenügend, weil es gewöhnlich an dem nöthigen Luftwechsel fehlt; empfehlenswerth sind dagegen diejenigen Hopfendarren, in welchen die Luft mittels eines Ventilators erneuert und das Wenden des Hopfens, ohne dass Hopfenmehl verloren geht, ausgeführt wird. Der bei einer Temperatur von etwa 40° getrocknete Hopfen wird mit Hülfe starken Pressens gedichtet und in Säcken, am besten wasserdichten, verpackt, versendet. Um den Hopfen haltbarer zu machen, pflegt man ihn zu schwefeln, d. h. man setzt den getrockneten Hopfen den Dämpfen brennenden Schwefels aus (auf 100 Th. Hopfen verbraucht man 1 bis 2 Th. Schwefel). Dieses Schwefeln des Hopfens und Abdarren desselben bei mässiger Wärme nach dem Schwefeln, starke Pressung desselben und Aufbewahrung in luftdicht verschlossenen Räumen sind die bis jetzt bekannten Mittel, den Hopfen zu conserviren und dadurch den grossen Schwankungen der Hopfenpreise Grenzen zu setzen. Das zuweilen vorkommende Schwefeln von altem dunkler gewordenen Hopfen in der Absicht, demselben die Farbe von frischem Hopfen zu ertheilen (die sogenannte Schönfärberei) lässt sich erkennen, wenn man eine Hand voll des verdächtigen Hopfens in der Hand stark zusammenpresst und in geschlossener geballter Faust unter die Nase hält. Die Schwefligsäure lässt sich dann, wofern der Hopfen erst vor einigen Wochen geschwefelt worden war, leicht durch den Geruch erkennen. — Die chemische Prüfung des Hopfens wird auf folgende Weise ausgeführt: Man übergiesst einige Zapfen des zu untersuchenden Hopfens und etwas Zink in einem Wasserstoffentwickelungsapparate mit Salzsäure und leitet das sich entwickelnde Wasserstoffgas in eine verdünnte Lösung von Bleiessig. Enthielt der Hopfen Schwefligsäure, so ist dem Wasserstoffgas Schwefelwasserstoff ($SO_2 + 2H_2 = SH_2 + 2H_2O$) beigemengt, der sich durch Bildung von schwarzem Schwefelblei in der Bleilösung zu erkennen gibt. Nach

V. Griessmayer ist als Wasserstoffentwickeler das Natriumamalgam, welches man in der Menge von 0,5 bis 0,7 Gramm dem Hopfenauszuge zusetzt, dem Zink und der verdünnten Säure vorzuziehen. Besser noch ist es, das sich bei diesem Versuche entwickelnde Gas in eine mit einigen Tropfen Kalilauge versetzte Lösung von Nitroprussidnatrium zu leiten; die geringste Spur von Schwefelwasserstoff erzeugt eine prächtige purpurrothe Färbung der Lösung. — Neuerdings bringt man sorgfältig bereiteten Hopfenextract in den Handel. — Nach Naumann und Pohl wird der Hopfen mit Alkohol besprengt, gemischt und dann mittels einer Presse in geeignete Gefässe irgend welcher Art gepresst, welche später verschlossen werden. Der Hopfen durchzieht sich im gepressten Zustande vollkommen und gleichmässig mit Alkohol und wird wie frischer Hopfen versotten. Beim Zusetzen desselben in die Würzpfanne verdampft der Alkoholgehalt sofort ohne Nachtheil für das zu erzeugende Bier. Nach den in mehreren Brauereien im Grossen angestellten Versuchen ist das Verfahren empfehlenswerth.

Hopfenbau und Produktion. In Deutschland ist der Anbau und Gebrauch des Hopfens seit dem 9. Jahrhundert historisch nachweisbar. Heute ist der Hopfenbau in Deutschland am blühendsten in Bayern (Spalt, Hollertau, Hersbruck), Baden, Württemberg, Hessen, Preussische Provinz Posen (Neutomyschl), Elsass, Altmark und Braunschweig, welche Reihe zugleich die Qualitätsabstufung des gewonnenen Produktes andeutet. Während Ende der 50er und Anfang der 60er Jahre der Hopfenbau fast zu rasch ausgedehnt worden war, fand gegen das Ende der 60er Jahre in Folge der geringen Preise eine Reduction des Hopfenbaues statt, die in den letzten Jahren jedoch aufgehört hat.

Der jährliche Durchschnittsertrag in Deutschland wird veranschlagt in guten Jahren zu:

Bayern	15000 Tonnen
Württemberg	5000 „
Baden	2000 „
Provinz Posen	2500 „
Altmark, Braunschweig und Provinz Hannover	2000 „
Elsass-Lothringen	6000 „
Sachsen, Hessen und Rheinprovinz	1000 „

Es producirten ferner an Hopfen

England	19 000 Tonnen
Vereinigte Staaten	10 000 „
Oesterreich-Ungarn	5 000 „
Uebrige Länder Europas	8 000 „

Surrogate des Hopfens. Anstatt des Hopfens hat man wohl versucht, andere Substanzen, wie die von den Korbmacherweiden abgeschälte (salicinhaltige) Rinde, die Rinden der Pinusarten, Quassia, Tausendgüldenkraut, Wallnussblätter, Wermuth, Bitterklee, Enzian, Colchicumsamen, wässeriges Aloëextract, Lactucarium u. s. w. anzuwenden; vor längerer Zeit ist sogar die Benutzung der Pikrinsäure vorgeschlagen worden. Abgesehen davon, dass mehrere dieser Substanzen geradezu einen nachtheiligen Einfluss auf den Organismus ausüben, können diese Stoffe wohl dem Biere einen bitteren Geschmack ertheilen, ersetzen aber keineswegs diejenigen Bestandtheile des Hopfens, um derentwillen derselbe in der Brauerei Anwendung findet. In grösseren Brauereien ist die Verwendung solcher Stoffe einfach unmöglich.

Wasser. In Bezug auf das Wasser[1]), dessen man sich in der Brauerei zum Einweichen des Getreides, zum Ausziehen des Malzes und zum Einmaischen bedient, ist zu bemerken, dass die Wahl desselben auf die Güte des Bieres von grossem Einflusse ist. Zur Bierbrauerei eignet sich unstreitig am besten ein reines weiches oder doch nur wenig hartes Wasser.

Besonders bedenklich ist die Anwendung eines mit in Zersetzung begriffenen organischen Stoffen verunreinigten Wassers. Dieselben bleiben an der Gerste hängen, setzen ihren Zersetzungsprocess auf der Weichtenne fort, veranlassen Fäulniss und Schimmelbildung und können unter Umständen selbst noch die Gährung der mit solchem Malz hergestellten Würze schädigen. Auch Gerbsäure, Quellsäure und Quellsatzsäure wirken schädlich; Wasser aus Waldungen und aus Flüssen, welche Gerbereiabfälle aufnehmen, ist daher mit Vorsicht anzuwenden. Bier, welches mit einem durch thierische Auswurfstoffe verunreinigten Wasser hergestellt wurde, zeigt erfahrungsmässig eine nur geringe Haltbarkeit. Auch das Eindringen von Abwässern der Brauerei selbst macht sich durch störende Einflüsse auf den Gährungsprocess bemerklich. Lintner hebt hervor, dass namentlich das zum Weichen der Gerste und Auffüllen der Fässer benutzte Wasser wenig organische Stoffe, namentlich aber keine Fermentorganismen enthalten dürfe. Bezüglich

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 280; J. 1881. 778; 1882. 855.

der ersten Zersetzungsprodukte: Ammoniak und Salpetrigsäure, hebt Lintner hervor, dass wie man mit Recht für Trinkwasser die Gegenwart derselben als mindestens verdächtig zu bezeichnen pflegt und solche Wässer nicht zum Genusse verwenden soll, so sollen dieselben auch zu Brauzwecken und besonders in der Mälzerei u. s. w. nur mit Vorsicht in äussersten Fällen benutzt werden. Eine Mälzerei, die nach Lintner's Untersuchung mit einem Wasser weichte, das diese Stoffe enthielt, hatte stets mit starker Schimmelbildung im Malze zu kämpfen; dieselbe verlor sich, als es möglich wurde, ein anderes, besseres Wasser zu diesem Zwecke verwenden zu können.

Das Specielle des Brauverfahrens.

Das Brauverfahren zerfällt in

1) die Malzbereitung (das Malzen oder Mälzen),
2) die Bereitung der Bierwürze (das Maischen),
3) die Gährung der Bierwürze,
4) die Aufbewahrung und Pflege des Bieres.

Malzen.

I. Die Malzbereitung[1]). Die Ueberführung der Gerste in Malz oder das Malzen ist ein unterbrochener Keimprocess und eine Vorbereitung des Getreides für die Zwecke der Bierbrauerei und Branntweinbrennerei. Das nicht gekeimte Getreide hat bei Gegenwart von Wasser nur in sehr geringem Grade die Eigenschaft, die in ihm enthaltene Stärke in Maltose zu verwandeln; diese zuckerbildende Eigenschaft entwickelt sich erst während des Keimens und durch dieselbe ist man im Stande, Malz von ungekeimter Frucht zu unterscheiden. Warum man der Gerste vor anderen Getreidearten den Vorzug gibt, hat, wie schon angeführt, darin seinen Grund, dass das Gerstenmalz die zuckerbildende Eigenschaft in noch höherem Grade erlangt, als das Malz anderer Getreidearten.

Das Keimen des Kornes bezweckt das werdende junge Pflänzchen für seine erste Entwickelung zu ernähren, namentlich für die Ausbildung der Wurzeln, bis zu dem Punkte, bei welchem sie selbst im Stande sind, der Pflanze Nahrung zuzuführen. Zu diesem Zwecke hat die Natur eine bestimmte Menge von Nahrungsstoff in eigens dazu bestimmten Gebilden aufgespeichert, welche Nahrung dann der Pflanze so lange zugeführt wird, bis sie sich unabhängig von den Hülfsorganen und selbständig zu erhalten vermag. Das keimende Korn hat mithin grosse Aehnlichkeit mit dem bebrüteten Eie. Was bei dem Ei die Schale, das ist an dem Getreidekorne die lederartige Samenhaut (bei der Gerste mit den stehen gebliebenen Spelzen), was wir dort als Eiweiss und Dotter erkennen, unterscheiden wir bei der Gerste als Eiweiss- oder Mehlkörper, aus Eiweisssubstanz (Kleber) und Stärkemehl bestehend, was endlich im Eie als Embryo auftritt, zeigt sich in der Gerste als Keim, welcher vorn hart an die Samenhaut angedrückt ist, hinten vom Eiweisskörper bedeckt wird. Der Keim besteht aus dem Würzelchen *(radicula)*, welches sich zuerst entwickelt und dem Blattfederchen oder Knöspchen *(plumula)*, das erst später hervortritt und den kräftigen Halm bildet. Das Blattfederchen nimmt, ehe ihm das Würzelchen aus dem Boden Nahrung zuzuführen vermag, aus dem Eiweisskörper seine Nahrung; es kann aber davon nur Gebrauch machen, wenn durch Einweichen der Gerste der Eiweisskörper löslich gemacht worden ist. Mit der Entwickelung des Keimes findet in dem Samenkorne eine energische chemische Wirkung statt, deren Sitz wesentlich in dem Kleber des Kornes zu suchen ist. Die Menge der löslichen Bestandtheile des Klebers nimmt zu, ebenso die Eigenschaft, die Stärke ebenfalls in lösliche Stoffe, in Dextrin und Maltose zu verwandeln. Hier ist nun die Stelle, an welcher sich die Zwecke der natürlichen Keimung behufs der Entwickelung der Pflanze, und die Zwecke der Industrie, die Malzbereitung begegnen. Das Wesen der letzteren liegt nämlich in der Entwickelung der höchsten zuckerbildenden Eigenschaft der gekeimten Gerste, das Schwierige der Operation, das Keimen zur rechten Zeit zu unterbrechen, damit nicht der Blattkeim einen grossen Theil der Proteïnkörper verschlinge und zur Entwickelung der Gerstenpflanze beitrage.

Die Bedingungen des Keimens der Gerste sind immer dieselben, möge sich dieselbe als Saat in dem Ackerboden befinden, oder das Material zur Malzbereitung sein. Diese Bedingungen sind: Sättigung der Gerstenkörner mit Feuchtigkeit, eine Temperatur, welche nicht höher als 40°, nicht niedriger als 4° sein darf, Zutritt der atmosphärischen Luft zu den Samen und Abhaltung des Lichtes.

a) Das Einweichen oder Einquellen der Gerste in Wasser geschieht in den Quellbottichen oder Weichen. Man will dadurch der Gerste die zum Keimen erforder-

1) J. 1880. 643; 1881. 760 u. 771; 1882. 836 u. 852; 1884. 958; 1885 Art. Bier.

liche Feuchtigkeit geben, wobei man zugleich der Gerste einige Stoffe entziehen will, welche den Geschmack des Malzes und dadurch auch den des Bieres beeinträchtigen würden; ferner sucht man dieselbe dabei von allen Unreinigkeiten und tauben Körnern zu befreien. Die Bottiche oder Weichen sind von Holz, Sandstein oder Cement aufgeführt; man füllt sie zur Hälfte mit Wasser an und schüttet die Gerste in dieselben unter beständigem Rühren ein. Es wird so viel Wasser zugesetzt, dass es die Gerste bedeckt. Die gesunden Körner sinken nach einigen Stunden unter, während die sich auf der Oberfläche des Wassers abscheidenden tauben und beschädigten Körner abgeschöpft werden und unter dem Namen Abschöpfgerste als Viehfutter Verwendung finden.

Indem das Wasser nach und nach die Körner durchdringt und diese erweicht und aufschwellt, löst es gewisse Bestandtheile aus der strohigen Hülse auf; dadurch nimmt das Wasser eine braune Farbe und einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack an und grosse Neigung in Milch-, Buttersäure- und Bernsteinsäuregährung überzugehen. Diese Veränderung würde einen nachtheiligen Einfluss auf das Malz ausüben, wenn man ihm nicht durch das Wechseln des Weichwassers zuvorkäme, welches letztere so oft wiederholt werden soll, bis das Wasser nicht mehr trübe abfliesst. Während des Weichprocesses entwickelt sich aus der Gerste reichlich Gas, grösstentheils aus Kohlensäure bestehend. Die Dauer des Einweichens ist von der Beschaffenheit und dem Alter der Gerste, von der Temperatur des Wassers u. s. w. abhängig. Bei junger frischer Gerste sind 48 bis 72 Stunden genügend, während bei älterer und kleberreicher Gerste oft 6 bis 7 Tage erforderlich sind. Um eine gleichmässige Weiche zu erzielen, muss deshalb Gerste von möglichst gleicher Beschaffenheit und gleichem Alter angewendet werden. Nachdem die Quellreife eingetreten ist, lässt man die Gerste noch 8 bis 10 Stunden zum Abtropfen in der Weiche liegen, bevor man sie auf die Malztenne zum Keimen bringt. Die Quellreife erkennt man daran, dass das Korn mit dem Nagel leicht gebogen werden kann, ohne zu zerbrechen, die Hülse sich leicht löst, wenn man das Korn der Länge nach zwischen den Fingern drückt und das Korn an einem Holze gestrichen, einen mehlartigen Strich gibt. Es ist rathsam, die Gerste eher etwas zu wenig als zu viel zu weichen, weil durch zu langes Weichen die Keimkraft leicht zerstört wird, mithin beim Wachsen viele Körner ausbleiben. Die normal geweichte Gerste besitzt einen aromatischen, an Aepfel erinnernden Geruch. Im Allgemeinen beträgt die Menge des von der Gerste aufgenommenen Wassers 40 bis 50 Proc., wodurch ihr Volumen um 18 bis 24 Proc. zunimmt. Ungeachtet dieser Gewichtszunahme durch Wasserabsorption erleidet die Gerste einen Gewichtsverlust an Substanz von 1,04 bis 2 Proc. Lermer wies in dem frischen Weichwasser Bernsteinsäure nach.

b) Das Keimen der gequellten Gerste. Sobald die Gerste mit Feuchtigkeit gesättigt ist, beginnt die Thätigkeit des Keimes und die Spaltung des Stärkemehls in Maltose und Dextrine. Letztere geht langsam vor sich und hält mit der Entwickelung und dem Nahrungsbedürfniss des jungen Pflänzchens gleichen Schritt. Kurze Zeit nach der beginnenden Entwickelung des Blattfederchens, wo die zuckerbildende Kraft der Gerste ihr Maximum erreicht hat, muss der Keim getödtet werden. Mit der Tödtung desselben erlischt jedoch die zuckerbildende Kraft nicht. Es ist die Aufgabe des Mälzers, durch Regulirung der Temperatur das Keimen zu überwachen und zur gehörigen Zeit zu unterbrechen. Der Raum, in welchem das Keimen vor sich geht, heisst die Malz- oder Haufentenne oder der Wachskeller; es muss eine gute Lüftung besitzen, ferner trägt ein Halbdunkel (violette Fensterscheiben) wesentlich zur günstigen Keimung der Gerste bei.

Das Keimen der Gerste wird dadurch eingeleitet, dass man die geweichte Gerste auf dem Fussboden der Malztenne zu einem 12 bis 15 Centim. hohen Haufen — der Malzscheibe oder dem Beet — ausbreitet, und anfangs alle 6, später alle 8 Stunden umschaufelt (gewiddert), bis die Oberfläche getrocknet erscheint. Während des Abtrocknens der Haufen erscheint der Keim als weisser Punkt, aus welchem sich mehrere Würzelchen entwickeln. Dieses beginnende Keimen wird das Guzen oder Aeugeln genannt. Sobald dasselbe bei allen Körnern gleichmässig eingetreten ist, steigert man die Temperatur durch stärkeres Zusammensetzen der Haufen, d. h. dadurch, dass man dem Haufen eine Dicke von einem Fusse gibt und längere Zeit, ohne zu schaufeln, liegen lässt. Die Temperatur des Haufens steigt 6 bis 10° über die der Umgebung und bewirkt eine starke Verdunstung von Feuchtigkeit, die sich in den oberen Schichten des Haufens ver-

dichtet. Man nennt letztere Erscheinung das Schweisstreiben oder Schwitzen. Zu gleicher Zeit entwickeln sich grosse Mengen von Kohlensäure, und es ist dabei ein angenehmer gurkenartiger Geruch wahrzunehmen. Das Umschaufeln wird gewöhnlich zum dritten Male wiederholt. Die Würzelchen haben zu dieser Zeit bereits die Länge von einigen Millim. und sind in einander geschlungen und gleichsam verfilzt. Jetzt ist der Zeitpunkt gekommen, wo der Entwickelung des Keimes entgegengetreten werden muss; dies geschieht durch Erniedrigung der Temperatur auf die Weise, dass der Haufen ausgezogen, d. h. dünner gelegt wird. Der Mälzer beurtheilt das Fortschreiten und die Beendigung des Keimens nach der Länge der Wurzelfasern; bei hinreichend gekeimter Gerste sollen die Keime die Länge des Kornes um den vierten Theil oder um die Hälfte übertreffen und so ineinander verfilzt sein, dass mehrere Körner ineinander hängen bleiben. Die Dauer des Keimens beträgt während der wärmeren Jahreszeit 7 bis 10 Tage; gegen das Ende des Herbstes 10 bis 16 Tage. Das Keimen ist um so schneller beendigt, je mehr sich die Temperatur während desselben steigert. Die mittlere Keimzeit beträgt 8 Tage. Der Frühling und der Herbst sind dem Keimen günstiger als der Sommer. Der Gewichtsverlust, welchen die Gerste während des Keimens erleidet, macht gegen 2 Proc. aus; er kommt auf Rechnung des Kohlenstoffs der Gerste, welcher durch den atmosphärischen Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt wird.

c) Das Trocknen und das Darren der gekeimten Gerste[1]). Sobald der Keimprocess der Gerste hinreichend vorgeschritten ist, wird durch schnelles Entziehen von Wärme und Feuchtigkeit der Keim getödtet. Zu diesem Zwecke bringt man die gekeimte Gerste (das Grünmalz) auf den Trockenboden (Schwelkboden, Welkboden oder Schwelche), ein gewöhnlicher Getreideboden, oder ein anderer dem Luftzug ausgesetzter Ort, der in der Nähe der Darre liegt. Das Grünmalz wird auf dem Trockenboden 3 bis 5 Centim. ausgebreitet und täglich zur Verhinderung jeder Erhitzung 6 bis 7mal umgerührt. Nachdem das Malz getrocknet ist, entfernt man die Würzelchen; ein Theil derselben fällt von selbst ab, ein anderer Theil wird durch Treten mit Holzschuhen oder durch maschinelle Vorrichtungen von dem Malze getrennt und vermittels einer Wurfmaschine gesondert. Das so erhaltene Malz, Luftmalz (Schwelchmalz), unterscheidet sich von der gekeimten Gerste nur durch Verminderung der Feuchtigkeit, die chemische Beschaffenheit ist dieselbe geblieben.

Für einige Biere wendet man das Malz nur im getrockneten Zustande als Luftmalz an, für die meisten Biersorten jedoch wird es vorher einem besonderen Röstprocesse, dem Darren unterworfen, wodurch das Luftmalz in Darrmalz übergeht. Wird nämlich das Malz während des Trocknens einer Temperatur ausgesetzt, die der Siedehitze des Wassers nahe liegt, so erleidet das Malz eine wesentliche Veränderung, welche sich durch eine dunklere Farbe und durch einen angenehmen Geschmack kundgibt. Diese Veränderung ist eine Folge der fortgesetzten Einwirkung der zuckerbildenden Kraft auf das Stärkemehl, hauptsächlich ist sie aber durch Rösten der Malzbestandtheile hervorgebracht. Die bei dem Darren angewendete Temperatur ist von dem grössten Einflusse, weil die Temperaturgrade, bei welchen das Malz die günstige Umwandelung erfährt und diejenigen, wobei es untauglich wird, nicht weit von einander liegen. Ehe man das Malz der zum Darren erforderlichen Temperatur aussetzt, wird es vorher auf den Trockenboden gebracht und sodann auf der Darre bis 30 bis 40° erhitzt. Wollte man das Grünmalz sofort stark erhitzen, so würde das Stärkemehl in Kleister übergehen und sich das Korn in eine hornartige für das Wasser undurchdringliche Substanz (Glasmalz, Steinmalz) umwandeln, wodurch es zum Brauen untauglich wird.

Jede Darre besteht wesentlich aus zwei Theilen, nämlich der Darrfläche oder Darrplatte, auf welche das zu darrende Malz gebracht wird, und der Darrheizung. Ehedem bestand die Darrfläche aus Kacheln oder Steinplatten, gegenwärtig ist sie stets durchbrochen (Hürde) und besteht entweder aus siebähnlich durchlöchertem Metallblech (Blechdarren, Plattenhürden) oder aus Drahtgeflecht aus Kupfer (Drahtdarren, Drahthürden). Man unterscheidet Rauch- und Luftdarren. Zu den ersteren werden die aus der Darrfeuerung sich entwickelnden heissen Verbrennungsgase durch den Heizkanal in einen oberhalb befindlichen, trichterförmig sich erweiternden Raum, die Sau, geführt, auf welchem sich die Darrplatte befindet. Diejenigen Brennstoffe, welche wie Koks keinen Rauch geben, sind für diese Art Darren am zweckmässigsten. Bei Anwendung von Holz wird das Malz dunkler und nimmt einen Rauchgeschmack an, welcher sich dem aus dem Malz erzeugten Biere mittheilt. — Bei den Luftdarren kommen die Ver-

1) J. 1881. 771; 1882. 852; 1883. 881; 1884. 968.

brennungsgase in keine unmittelbare Berührung mit dem zu darrenden Malze, sondern es wird durch die Feuerung ein Strom erwärmter Luft erzeugt, welcher sich unter der Darrfläche vertheilt und dieselbe durchdringt. In Bayern verbindet man in den grösseren Brauereien Luft- und Rauchdarren, indem man die Verbrennungsgase, die von den Braupfannen abziehen, durch einen unter der Darrfläche hin- und hergehenden Kanal von Eisenblech leitet, dagegen die Feuergase von einer besonderen Feuerung (Darrfeuerung) unmittelbar mit Hülfe steinerner durchbrochener Kanäle unter die Darrfläche strömen lässt. Neuerdings verwendet man meist sogenannte Doppeldarren, bei welchen über der gewöhnlichen Darrfläche im Abstande von etwa 1 Meter eine zweite angebracht ist.

Es wird das Darrmalz nicht überall und in allen Fällen demselben Grade der Darrung (50 bis 100°) unterworfen, deren Produkt man nach der Farbe als gelbes, bernsteingelbes und braunes Malz unterscheidet. Während bei den genannten Malzarten das Darren nur eine schwache und oberflächliche Veränderung bewirkt hat, stellt man zuweilen Malz (Farbenmalz) von dunkelkaffeebrauner Farbe dar, welches in seiner ganzen Masse durch Röstung verändert ist und in den englischen Brauereien zum Färben des Porters angewendet wird; man röstet es ähnlich dem Kaffee in blechernen Cylindern über freiem Feuer. Die zuckerbildende Kraft des Malzes ist darin völlig vernichtet, die Stärke ist in Leiokom, der Zucker in Caramel übergegangen. Nach dem Darren befreit man das Malz von den Malzkeimen auf dieselbe Weise, wie dies beim Luftmalze geschieht.

Zur Beurtheilung einer Braugerste ist nach den Mittheilungen der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München ein Keimversuch in Form einer Probemälzung mit etwa 1 Liter Getreide sehr zu empfehlen. Zur Ausführung einer solchen Probemälzung werden sämmtliche Proben unter möglichst gleichen Verhältnissen geweicht, gemälzt und gedarrt. Die von Unkrautsamen, Haferkörnern, Steinen u. dgl. befreite und durch Sieben staubfrei gemachte Gerste wird gewogen, dann gewaschen, bis das Wasser rein abläuft und hierauf in einem cylindrischen, als Weichstock dienenden Glasgefäss mit dem gleichen Gewichte Wasser eingeweicht. Nach einigen Stunden nimmt man die Schwemmlinge ab, deren Gewicht man alsdann im lufttrockenen Zustande ermittelt. Das Wechseln des Weichwassers erfolgt ungefähr alle 24 Stunden bei einer Maximaltemperatur des Weichlokales von + 15° und wird immer genau dieselbe Wassermenge ersetzt. Nachdem die Gerste den richtigen Weichgrad (Quellreife) erreicht hat, bringt man dieselbe in einer 6 bis 8 Centim. hohen Schicht auf Rosshaarsiebe. Jedes Sieb wird auf eine flache, etwas Wasser enthaltende Schale gestellt und ausserdem noch mit einem genetzten Tuch bedeckt. Gewendet wird 2 Mal täglich; es ist bei diesen Versuchsmälzungen im kleinen Maassstabe ganz wesentlich, die Gersten vor dem Weichen von Staub zu befreien und noch sorgfältigst zu waschen, indem man die Körner im Wasser vorsichtig zwischen den Fingern oder einem Tuche reibt, weil man sonst immer mit arger Verschimmelung des Keimgutes zu kämpfen hat. Das Grünmalz wird nach erfolgter, feinmehliger Auflösung gewogen und auf eine kleine, quadratische, mit Gas heizbare einhordige Versuchsdarre gebracht, auf welcher es 24 Stunden verbleibt. Das Schwelken währte 12 Stunden bei einer Maximaltemperatur von 36°; dann wird die Temperatur allmählich gesteigert und zuletzt 5 Stunden mit 80° in Malz abgedarrt, z. B.

Nr.	Gerstensorte	Trockengehalt der Gerste	Durchschnittsgew. eines lufttrockenen Gerstenkorns	Schwemmlinge aus lufttrockener Gerste	Quelldauer	Keimdauer	Beginn der Keimung nach	Grünmalz aus lufttrockener Gerste	Keimfreies Darrmalz aus lufttrockener Gerste	Wassergehalt des Darrmalzes	Malztrockensubstanz aus Gerstentrockensubstanz
		Proc.	Millig.	Proc.	Stdn.	Tage	Stdn.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1	Ungarische . .	85,87	37,64	0,73	75	11,0	41	148,1	83,2	5,79	91,27
2	Slovakische . .	87,03	38,02	0,44	92	9,4	34	153,1	84,4	6,55	90,62
3	Regensburger .	84,65	41,17	1,28	79	8,9	47	157,3	81,0	4,80	91,09
4	Böhmische . .	86,31	44,50	0,82	74	8,9	38	151,9	83,3	5,40	91,30
5	Fränkische . .	82,35	47,40	1,40	95	10,25	57	146,4	78,5	4,72	90,82
6	Saalgerste . .	86,56	43,60	0,56	73	9,33	48	153,7	83,3	5,42	91,01
7	Mährische . .	86,7	38,65	1,34	94	9,25	46	158,2	80,8	5,07	89,17
8	Schwedische . .	81,69	39,93	1,14	92	11,05	92	152,9	79,6	4,85	92,86

Der Stickstoffgehalt der Gersten und der erhaltenen Malze nebst den einzelnen Bestandtheilen der Gersten- und Malzaschen betrug:

	Gersten							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Stickstoff	1,809	1,629	1,877	1,809	1,859	1,696	1,750	1,605
Asche	2,69	2,64	2,85	2,57	2,81	2,86	2,65	2,63
Kieselsäure	0,599	0,671	0,656	0,651	0,826	0,579	0,645	0,711
Phosphorsäure	1,010	0,790	1,078	0,923	0,798	0,817	0,804	0,767
Schwefelsäure	—	—	—	0,082	0,147	—	—	0,107
Kalk	0,056	0,059	0,065	0,062	0,059	0,037	0,640	0,067
Magnesia	—	—	—	0,231	0,229	0,216	—	0,224
Eisenoxyd	0,009	0,013	0,016	0,015	0,007	0,013	0,009	0,003
Kali	—	—	—	0,315	0,608	0,528	—	0,592
	Malze							
Stickstoff	1,625	1,600	1,857	1,798	1,729	1,568	1,733	1,413
Asche	2,48	2,39	2,44	2,30	2,42	2,35	2,32	2,31
Kieselsäure	0,598	0,711	0,677	0,644	0,725	0,556	0,770	0,651
Phosphorsäure	0,929	0,868	0,904	0,708	0,779	0,784	0,830	0,693
Schwefelsäure	0,029	0,054	0,012	0,029	0,012	0,019	0,031	0,058
Kalk	0,091	0,072	0,087	0,077	0,084	0,096	0,085	0,082
Magnesia	0,253	0,266	0,236	0,219	0,239	0,239	0,219	0,212
Eisenoxyd	0,022	0,018	0,019	0,014	0,017	0,011	0,015	0,015
Kali	0,468	0,363	0,470	0,367	0,385	0,417	—	0,407

Man ersieht daraus, wie verschieden der Verlust an den einzelnen Bestandtheilen des Gerstenkorns beim Mälzen ist. Ein Antheil davon trifft auf die Weiche, in welcher das Weichwasser in das Korn eindringt und auslaugend wirkt. Ein anderer Antheil betrifft die mit dem Malzkeim entfernten Stoffe. Obwohl das zu den Weichversuchen verwendete Münchener Wasser nicht gerade sehr hart ist, hat es doch die Extraction des Kalkes aus den obigen 8 Gersten ganz aufgehoben und ist Kalk ins Gerstenkorn eingetreten. Die Magnesia im Weichwasser scheint sich indifferenter zu verhalten.

Nach Versuchen von Behrend wurden durch das ablaufende Quellwasser aus 10 Kilogramm Gerste ausgezogen:

	Saalgerste			Böhmische Gerste			Ungarische Gerste		
	Trockensubstanz	davon Organ. Substanz	davon Anorgan. Substanz	Trockensubstanz	davon Organ. Substanz	davon Anorgan. Substanz	Trockensubstanz	davon Organ. Substanz	davon Anorgan. Substanz
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
1. Quellwasser	27,18	12,90	14,28	30,38	14,39	15,99	42,23	20,15	22,08
2. „	11,57	5,25	6,32	14,12	5,68	8,44	16,79	9,13	7,66
3. „	6,62	4,76	1,86	7,15	4,55	2,60	7,51	4,98	2,53
Summe	45,37	22,91	22,46	51,65	24,62	27,03	66,53	34,26	32,27

Jeder Praktiker weiss, dass man bei der Malzbereitung leicht eine Gerste zu lange quellen lassen kann. Die hierdurch bedingten Nachtheile zeigen sich dadurch, dass die Keimung eine unregelmässige und, wenigstens bei der Bierbrauerei, die Gährung in Folge mangelhafter Ernährung der Hefe eine träge, unnormale wird. Diese Störungen sind jedenfalls mit auf eine allzustarke Extraction nothwendiger mineralischer Stoffe, wie Kali und Phosphorsäure, zurückzuführen. Hartes Wasser entzieht der Gerste weniger Extractstoffe als weiches (vgl. J. 1882. 836).

Balke hat verschiedene Proben Gerste von 1883 und die daraus dargestellten Malze untersucht; gefunden wurden in Procenten

Gerste	der Gerste Trocken-substanz	der Trockensubstanz Stärke-werth	Proteïn N 6,25 berechnet	Asche	In der Asche Phosphor-säure	Keim-fähigkeit Proc.
					Proc.	
Mährische I. . . .	84,84	64,8	8,89	2,77	31,82	98,0
Mährische II. . .	85,82	69,2	9,68	2,76	35,14	95
Schlesische . . .	85,19	63,2	10,71	3,02	20,54	84
Magdeburger . .	84,77	68,9	10,77	2,56	37,19	96
Stumsdorfer . . .	87,75	71,4	10,07	3,08	28,75	95,8
Cöthener	85,84	69,9	10,16	2,58	37,8	97,5

Malz	des Malzes Trocken-substanz	der Trockensubstanz Extract	Proteïn N 6,25 berechnet	Asche	In der Asche Phosphor-säure	Im Extract Maltose Proc.	M:NM=1:
					Proc.		
Mährisches I. .	91,18	75,54	11,79	2,65	38,5	69,5	0,46
Mährisches II. .	92,22	73,68	9,4	2,85	32,18	72,3	0,39
Schlesisches .	89,35	75,26	8,53	2,48	37,35	68,72	0,45
Magdeburger .	89,34	72,9	10,44	2,39	40,0	72,71	0,38
Stumsdorfer . .	93,3	76,19	10,25	2,39	—	70,23	0,31
Cöthener . .	93,2	74,93	9,94	2,49	—	70,63	0,31

Nach Lintner und Aubry (J. 1882. 840 u. 851) soll gutes Malz eine Extractausbeute von mindestens 71 Proc. in der Trockensubstanz geben; im Extract sollen 64 bis 69 Proc. Maltose sein, und demnach das Verhältniss von Maltose zu Nichtmaltose im Extract wie 1:0,45 bis 1:0,55 sich stellen. Ist dieses Verhältniss höher, etwa wie 1:0,30, so vergähren die Biere zu stark und halten wenig Schaum, ist es niedriger, etwa 1:0,60, so ist zu wenig Maltose in der Würze, und die Biere vergähren zu schwach. Diese Verhältnisse sind sicherlich für Malze zu den vollmündigen bayerischen Bieren richtig; in Malzen zu den lichten und weinigen norddeutschen Bieren wurden aber in den obigen Musterproben stets eine grössere Menge an Maltose im Extract, nämlich 68 bis 75 Proc. gefunden, und es dürfte für norddeutsche Malze sich das günstigste Verhältniss von Maltose zu Nichtmaltose im Extract wie 1:0,35 bis 1:0,47 stellen. Aus der Praxis wurde dann auch stets bestätigt, dass solche Malze normale Würzen, schöne Gährungen und schmackhafte Biere liefern. Eine weitere Forderung, welche Lintner und Aubry an ein gutes Malz stellen, wurde durchaus bestätigt gefunden, dass nämlich gutes Malz 20 Minuten nach der Abmaischtemperatur von 70° vollständig verzuckert sein soll.

Der Zweck des Malzprocesses ist auf Kosten der in der Gerste enthaltenen stickstoffhaltigen Bestandtheile, der Proteïnkörper, ein ungeformtes Ferment, die Diastase zu bilden (S. 617), welche bei dem auf das Mälzen folgenden Maischprocess, die Stärke in Maltose und mehrere Dextrine spaltet. Nach Zulkowsky (1878) ist die mittlere Zusammensetzung der aus Gerstenmalz dargestellten gereinigten Diastase:

Kohlenstoff	45,57 Proc.
Wasserstoff	6,49
Stickstoff	5,14
Asche	3,16
Sauerstoff und Schwefel . . .	37,64

Ein zweites ungeformtes Ferment, welches während des Malzprocesses sich bildet, ist die Peptase, welche beim Maischen die Proteïnkörper in Peptone und Parapeptone überführt, welche in dem Biere bleiben und demselben neben anderen Bestandtheilen eine nährende Eigenschaft ertheilen (J. 1879. 843). Ferner wird durch die Keimung der Gerste allein schon ein Theil der Kleberbestandtheile löslich, das Parenchym, in welchem die Stärkekörner eingebettet sind, wird zerrissen oder mindestens sehr gelockert. Die Stärke selbst wird in der Art afficirt, dass ihre Verkleisterungstemperatur sich wesentlich erniedrigt (vgl. J. 1885. Art. Bier).

Ersatzmittel des Gerstenmalzes. Die in einer bestimmten Malzmenge vorhandene Diastase genügt nicht blos, die in den Cerealien befindliche Stärkemenge in Maltose und Dextrine zu spalten, sondern sie ist im Stande, die Saccharification (bez. Spaltung) der zehnfachen Stärkemenge zu bewirken. Es entsteht mithin die Frage, ob nicht die überschüssige Diastase zur Spaltung der Stärke aus anderen Quellen als aus Gerstenmalz verwendet werden könne, mit anderen Worten, ob in der Brauerei nicht an theilweise Anwendung von Gerstenersatzmitteln zu denken sei.

Zieht man nun in Betracht, dass die Bestandtheile des Extractes eines normalen Bieres, nämlich Dextrin, Maltose, Eiweisskörper und Peptone, ferner Salze, insbesondere Phosphate in dem Maasse vorhanden sind, wie sie aus der Gerste in das Bier übergehen und ohne Widerrede für dessen Qualität in erster Linie bestimmend sind, so unterliegt es keinem Zweifel, dass die meisten Surrogate für Gerste und Malz (abgesehen von Bayern, wo jegliche Anwendung anderer Materialien zur Bierbereitung als Gerstenmalz und Hopfen gesetzlich absolut unstatthaft ist) in dieser Hinsicht den Anforderungen nicht entsprechen. So ist der als „Traubenzucker“ in den Handel gebrachte und als Malzsurrogat empfohlene Stärkezucker von der Maltose ganz verschieden und verhält sich auch bei der Gährung in anderer Weise, abgesehen von dem wichtigen Umstande, dass ein mit Stärkezucker gebrautes Bier keine Peptone und kein Kaliumphosphat enthält, dagegen dem Bier eine grosse Menge unvergährbare, chemisch zum Theil noch nicht definirbare Substanzen gibt, die in dem käuflichen Stärkezucker (vgl. S. 586) bis über 20 Proc. sich finden. Verwendet man anstatt des Gerstenmalzes zum Theil Kartoffeln, so erhält man auf alle Fälle ein an Peptonen und Salzen ärmeres Bier als das normale Bier. Von ähnlichen Gesichtspunkten aus sind auch die übrigen Malzsurrogate Melasse und Glycerin u. dgl. zu betrachten. Reis und Mais sind örtlich als Malzsurrogate zulässig, doch enthalten auch sie einen weit geringeren Gehalt an Proteïnsubstanzen und Phosphaten.

Bereitung der Bierwürze. II. Die Bereitung der Bierwürze[1]). Unter der Bezeichnung Bierwürze versteht man die durch den Maischprocess aus Malz und Hopfen bereitete zucker-, dextrin- und peptonhaltige Flüssigkeit, welche später durch Gährung in Bier übergeht.

Die Bierwürze wird durch Ausziehen des Malzschrotes mit Wasser erhalten. Zu diesem Behufe muss das Malz zweckmässig geschroten werden. Eine feine Pulverung zu Mehl würde zwar die Ausziehung der auflöslichen Theile des Malzes befördern, allein aus einem zu feinem Malzmehle würde nur äusserst schwierig die Würze klar durch Filtration (im Maischkasten) erhalten werden können.

Maischen. Das Maischen hat zum Zweck, nicht nur die in dem Malz enthaltene Maltose und die Dextrine auszuziehen, sondern auch aus dem noch vorhandenen unveränderten Stärkemehl mittels der Diastase, des Wassers und einer geeigneten Temperatur, Zucker (Maltose) und Dextrin und durch die Peptase Peptone zu bilden. Dem eigentlichen Maischen geht das Einteigen voran, wobei das gebrochene Malz mit Wasser befeuchtet und erweicht wird. Uebergösse man das Malz sogleich mit heissem Wasser, so würden sich klumpige Massen bilden, welche sich nur schwierig zertheilen lassen. Zu heisses Wasser würde das Stärkemehl des Malzes in Kleister verwandeln, der die auflöslichen Theile umhüllt und das Eindringen des Wassers verhindert; die Diastase wird ferner durch zu heisses Wasser unwirksam. Das zum Ausziehen des Malzes nothwendige Wasser wird nie auf einmal, sondern in getheilten Portionen angewendet.

1) J. 1880. 651; 1881. 782; 1882. 855; 1883. 902; 1884. 980.

Beim Maischprocess bildet sich aus der Stärke neben mehreren Dextrinen (bes. Maltodextrin) Maltose (vgl. S. 587), eine Zuckerart, deren Vorhandensein gerade die Würze von anderen Zuckerlösungen unterscheidet (vgl. J. 1885. Art. Bier). Es bildet sich ferner eine geringe Menge Dextrose. Ferner entstehen aus den Proteïnkörpern durch die Einwirkung der Peptase Peptone. Bei allen Braumethoden handelt es sich zunächst um die möglichst langsame Erhitzung der Maische bis zu der Temperatur, bei welcher die Diastase am kräftigsten auf die Stärke des Malzes spaltend wirken kann, d. i. bei einer Temperatur von 65 bis 70°.

W. Schultze zeigte, dass eine rasche Ueberführung der Stärke in Extract nur durch Maischen bei 70° erreicht wird. Eine Erhöhung dieser Temperatur erscheint nicht nur zwecklos, sondern sogar bedenklich, weil verschiedene Malzsorten, bei 72,5° gemaischt, opalisirende Würzen liefern, d. h. einen Theil des Extractes wieder ausscheiden. Malz bis zum Verschwinden der Stärke gemaischt lieferte folgende Ausbeuten:

	11 Stdn. bei 60°	5½ Stdn. bei 63°	2½ Stdn. bei 65°	je ½ Stde. bei 65°, bei 70°	10 Min. bei 72,5°
Extract	80,39	79,93	79,51	78,75	78,16
Maltose	60,33	55,98	51,64	47,29	42,97
In 100 Th. Extract sind Maltose	75,04	70,04	64,95	60,05	54,98

So günstig die Temperatur 60° auch theoretisch für die Ausbeute ist, so kann man doch in der Praxis keinen Maisch 10 Stunden lang digeriren; auch 6 Stunden haben schon etwas Missliches, und ist es kaum ausführbar, von 63° nicht fortwährend in 65° hineinzugerathen. Andererseits wird bei 70° und darüber verhältnissmässig wenig Maltose gebildet und entzieht sich überhaupt trotz aller Jodreaction immer Stärke der Auflösung und bleibt bei den Trebern. Dennoch wird vielfach noch bei 70 bis 75° gemaischt (vgl. Dingl. polyt. Journ. 231. 53).

Bungener und Friess untersuchten das Verhalten der Stickstoffverbindungen im Malze beim Maischprocess. Sechs aus verschiedenen Malzen (hell, bei 65° abgedarrt) bereitete Würzen (Infusion: ¾ Std. 20 bis 70°, ½ Std. bei 70°), nicht gekocht, ergaben in Procente des trockenen Malzes berechnet

	Auvergne (1,40 Proc. N)	Ungarn (1,43 Proc. N)	Elsass (1,58 Proc. N)	Elsass (1,59 Proc. N)	Ungarn (1,72 Proc. N)	Champagne (1,73 Proc. N)
Gesammtstickstoff .	0,504	0,535	0,581	0,580	0,514	0,630
wovon						
Eiweissstickstoff .	0,158	0,125	0,163	0,176	0,166	0,184
Peptonstickstoff .	0,070	0,072	0,080	0,070	0,060	0,060
Amidstickstoff . .	0,276	0,338	0,338	0,334	0,288	0,386

Ferner wurde ungarisches Malz mit Wasser 2 Std. auf 40 bis 45°, 5/4 Std. auf 45 bis 70° und ½ Std. auf 70° gehalten (I); dasselbe mit warmem Wasser übergossen, so dass das Gemisch 60° hatte, in 15 Minuten auf 70° gebracht und darauf ½ Std. gehalten (II); dieselbe Würze nach 2½stündigem Kochen am Rückflusskühler (III). Der Stickstoffgehalt betrug in Procent des Extractes der Würzen:

	I	II	III
Gesammtstickstoff . .	0,785	0,650	0,540
wovon			
Eiweissstickstoff . .	0,155	0,163	0,057
Peptonstickstoff . .	0,179	0,125	0,100
Amidstickstoff . . .	0,451	0,362	0,383

Die Menge der Peptone in der Würze I ist also die grösste, so dass dieselben hauptsächlich während der Infusion, und zwar wahrscheinlich bei etwa 40° gebildet werden. Auch der Gehalt an Amiden ist bei dieser Würze höher als bei der anderen. Man bemerkt ferner, dass das Kochen der Würze ausser der Fällung einer beträchtlichen Menge von Eiweiss auch eine Verminderung des Peptongehalts bewirkt, was schon von Ullik beobachtet worden ist. In diesem Fall entspricht dieser Verminderung eine beinahe gleiche Erhöhung der Amidmenge. Sollten neue Versuche diese Beobachtung bestätigen, so könnte man daraus schliessen, dass beim Kochen ein Theil der Peptone oder wenigstens der durch Gerbsäure fällbaren Verbindungen in Amide übergeführt wird (J. 1884. 993).

Je nach der Art und Weise, die Maische auf die zur Verzuckerung geeignete Temperatur zu bringen, unterscheidet man folgende zwei Maischmethoden:

a) die Infusionsmethode, nach welcher die Maische einen bestimmten Wärmegrad erhält, ohne dass irgend eine Portion derselben bis zum Sieden erhitzt wurde. Man bringt das eingeteigte gebrochene Malz durch heisses Wasser (erster Guss) auf die Maischtemperatur, lässt die Würze nach hinreichend erfolgter Verzuckerung von dem Rückstande ab und gewinnt diejenige Portion Würze, die von den Trebern zurückgehalten wird, durch nochmalige Zusätze von heissem Wasser (zweiter, dritter Guss); die Infusionsmethode ist in einem grossen Theile des nördlichen Deutschlands, in Frankreich, in England, zum Theil in Oesterreich und in einigen Gegenden Bayerns gebräuchlich;

b) die Decoctionsmethode. Nach ihr macht man im Gegensatze zu der Infusionsmethode vom theilweisen Siedenlassen der Maische Gebrauch;

α) wendet man das Dickmaischkochen an, so wird das mit vielem Wasser eingeteigte Malzschrot nicht auf die Maischtemperatur erhoben, sondern diese dadurch erzielt, dass man einen Theil der Maische in der Braupfanne bis zum Sieden erhitzt, dann zu der übrigen Maische im Maischbottich gibt und dies einigemal wiederholt, bis die Maische die zur Verzuckerung geeignete Temperatur erlangt hat;

β) nach dem Lautermaischkochen (Dünnmaischverfahren) bringt man das eingeteigte Malzschrot auf die Maischtemperatur, gibt die erste Würze in die Pfanne und bringt sie siedend auf das Schrot zurück.

Auf dem europäischen Continent ist die Dickmaischbrauerei die verbreitetste und bildet auch die Grundlage des bayerischen, Wiener und böhmischen Verfahrens.

Das Einteigen oder Einmaischen geht in den Maischgefässen vor sich; sie sind entweder runde Bottiche oder viereckige Maischkasten mit einem doppelten Boden. Der obere der beiden Böden ist durchlöchert und befindet sich einige Centimeter über dem unteren. Zwischen den Böden ist ein Hahn zum Ablassen der Würze angebracht. Man lässt das heisse Wasser von unten in den Maischbottich einfliessen und so zu dem Malzschrot gelangen, zu welchem Behuf ein hölzerner vierseitiger Kanal oder zweckmässiger ein weites kupfernes Rohr (der Pfaffe) vom oberen Rande des Bottichs bis unter den Seihboden herabreicht. Wird das Maischen mit Hülfe einer Rührvorrichtung ausgeführt, so steht der Pfaffe nicht in dem Bottich selbst, sondern ausserhalb desselben und zwar am zweckmässigsten auf dem Rohr des Abschlusshahnes. Unter den Maischgefässen befindet sich ein grosser Behälter, der Biergrand, welcher die Bestimmung hat, die von den Maischgefässen ablaufende Flüssigkeit aufzunehmen. Dort, wo die Maische sogleich in die Braupfanne fliesst, fällt selbstverständlich der Biergrand hinweg. Das Durcharbeiten der Masse während des Maischens geschieht entweder durch Handarbeit mit Hülfe von Krücken oder durch besondere mechanische Rührvorrichtungen (Maischmaschinen), welche durch Wasser- oder Dampfkraft in Bewegung gesetzt werden.

Decoctionsmethode. Decoctionsmethode. Das Einteigen geschieht in dem Maischbottich, in welchen man vorher die bestimmte Menge Wasser bringt und dann das geschrotete Malz hineinschüttet. Die Wassermenge, welche zum Einteigen gebraucht wird, beträgt auf 1 Vol. Malz 2 Vol. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Nachdem das gebrochene Malz mit dem Wasser gut umgerührt worden ist, bleibt das Ganze 6 bis 8 Stunden lang stehen. Während dieser Zeit wird das für das Maischen nothwendige Wasser in der Braupfanne zum Kochen erhitzt; die Menge desselben richtet sich darnach, ob Schenkbier oder Lagerbier gebraut werden soll. Die Menge Wasser,

welche zur Herstellung einer bestimmten Menge Bieres verwendet wird, heisst Guss, das Verhältniss der Malzmenge zur Qualität der zu erzeugenden Würze die Schüttung. Im Königreich Bayern war früher (vor der Aufhebung des Biertarifs) die Biermenge, die aus einer bestimmten Malzmenge hergestellt wird, gesetzlich bestimmt. Es sollen 100 Vol. Malz 202,3 Vol. Schenkbier oder 173,4 Vol. Lagerbier liefern.

Um nun diese Menge Bier zu erzeugen, muss man natürlich beim Brauen eine grössere Wassermenge anwenden. So werden z. B. in einer Brauerei Unterfrankens für 100 Vol. Malz zum Einteigen 202,3 Vol. und zum Maischen 170,0 oder 130,0 Vol., zusammen 372,3 oder 332,3 Vol. genommen.

Diese Verhältnisse wechseln selbstverständlich nach Qualität der Gerste, nach Witterung, Länge der Zeit der Aufbewahrung des herzustellenden Bieres, Preisverhältnissen desselben u. s. w.

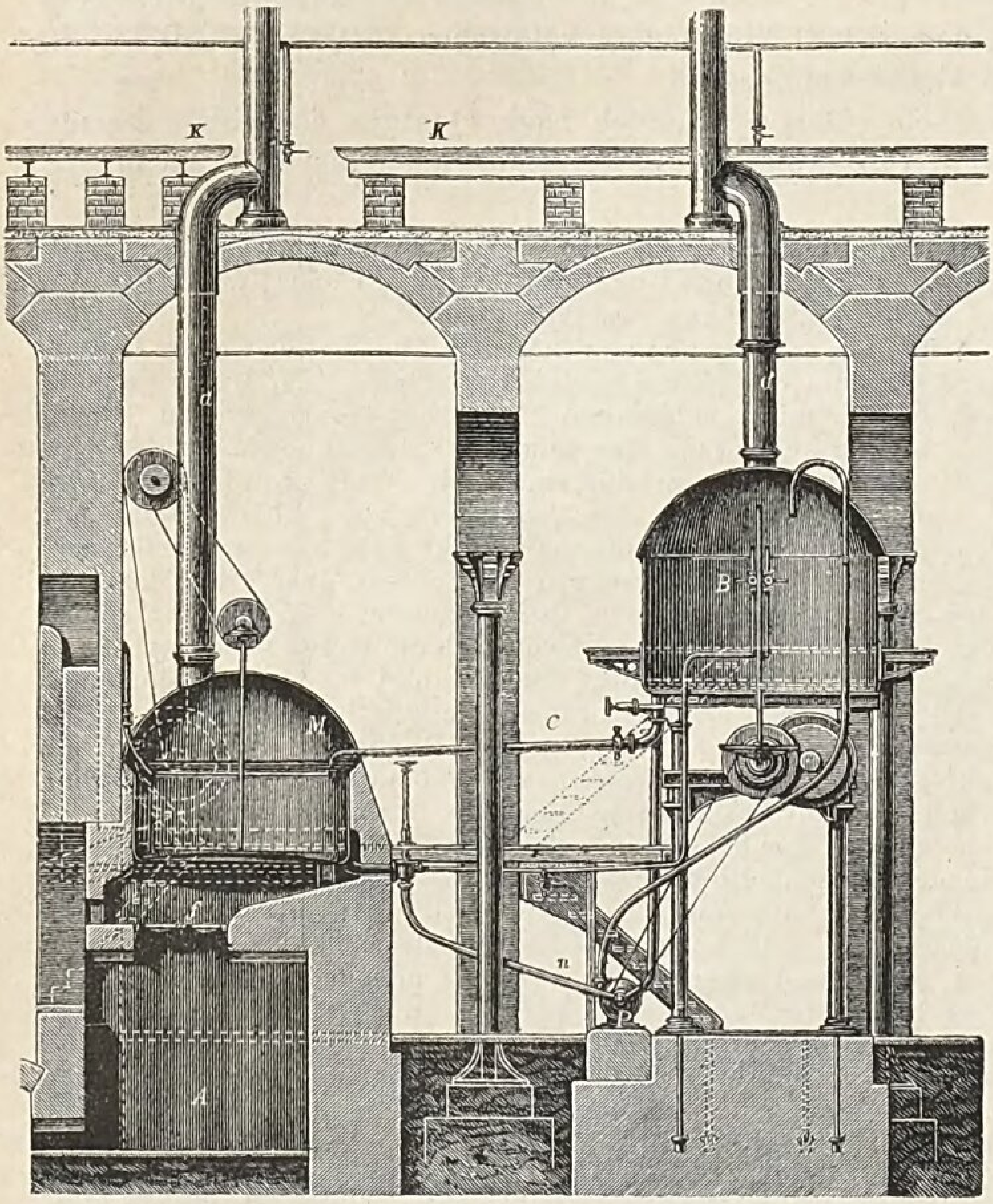
Von den verschiedenen Abarten der Decoctionsmethode seien 1) die bayerische oder Münchner Maischmethode und 2) das Augsburg-Nürnberger oder schwäbische Maischverfahren oder das „auf Satz brauen" angeführt.

Dickmaisch-verfahren. Nach dem Münchner Maischverfahren (Dickmaisch- oder Lautermaischkochen) wird die zum Sud erforderliche Wassermasse (der Guss) getheilt, zwei Dritttheile werden im Maischbottich mit dem Malzschrot zum Einteigen verwendet. Nachdem die Maische in dem Bottich 2 bis 4 Stunden lang eingeteigt war, trägt man das letzte Dritttheil Wasser, welches unterdessen in dem Braukessel bis zum Sieden erhitzt worden ist, unter fortwährendem Umrühren ein, wodurch die Maische eine Temperatur von 30 bis 40° annimmt. Darauf folgt das erste Dickmaischkochen; zu diesem Zwecke zieht der Brauer das eingemaischte Schrot auf der einen Seite des Bottichs zusammen und schöpft einen Theil davon in die Braupfanne, worin er es bei Schenkbier 30 Minuten, bei Sommerbier 75 Minuten sieden lässt. Die Menge der zurückgeschöpften Masse beträgt gewöhnlich die Hälfte vom Guss. Die siedende Masse wird in das Maischgefäss zurückgeschöpft. Darauf folgt das Ueberschöpfen der zweiten Dickmaische in die Braupfanne, in welcher man dieselbe bei Schenkbier 75 Minuten, bei Sommerbier eine Stunde sieden lässt. Durch die erste Dickmaische erhöht sich die Temperatur im Maischbottich auf 48 bis 50°, durch die zweite auf 60 bis 62°. Nach beendigtem Maischen der zweiten Dickmaische beginnt das Ueberschöpfen der Lautermaische, d. h. des dünneren Theiles der Maische in den Braukessel, in welchem man sie ungefähr 15 Minuten lang sieden lässt und sodann in den Maischbottich zurückbringt. Die Temperatur der Maische beträgt jetzt etwa 70°. Die Maische bleibt nun in dem bedeckten Bottich $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden sich selbst überlassen. Während dieser Zeit wird, sobald die Lautermaische die Pfanne verlassen hat, dieselbe wieder mit Wasser gefüllt und zwar mit so viel, als man zum Nachbierbereiten (Anschwänzen) braucht. Nach beendigter Verzuckerung wird die erste fertige Würze in den Grand abgelassen oder unmittelbar aus dem Maischbottich in die Pfanne gepumpt. Nachdem die Würze abgelassen, schreitet man zum Anschwänzen, d. h. zum vollständigeren Ausziehen der zurückbleibenden Trebern, auf welche man nochmals heisses Wasser giesst; die Masse wird durchgearbeitet, nach etwa einer Stunde zieht man die zweite Würze ab, welche entweder mit der ersten gemischt oder getrennt von jener gebraut wird, um die Erschöpfung der Treber so weit als ausführbar zu treiben, wiederholt man den Nachguss und benutzt die erhaltene Würze zum Nachbier (Schöps, Heinzeln, Dünnbier, Covent oder Convent); vom Hektoliter Malz bereitet man ungefähr 30 bis 40 Liter Nachbier. Die dann noch bleibenden Rückstände übergiesst man nochmals mit Wasser und benutzt diesen letzten Auszug (Glattwasser), sowie die teigartige Masse, welche sich aus den mehligen Theilen des Malzes bildet und auf den Trebern beim Maischen absetzt, den sogenannten Malzteig, auf Branntwein, sowie zur Fabrikation von Essigwürze. Der Malzteig findet auch zur Brotbereitung Anwendung. Die Trebern werden als Viehfutter benutzt.

Fig. 290, 291 (S. 630 u. 631) zeigen Grundriss und Schnitt der Sudhauseinrichtung der bayerischen Staatsbrauerei Weihenstephan mit Maschinenbetrieb. Das gequetschte Malz wird in dem mit Rührwerk versehenen Maischbottich B mit Wasser gemischt (daher Maischen). Dann lässt man durch Rohr C einen Theil des Gemenges in die Maischpfanne M fliessen, kocht unter Umrühren, bringt dann die durch das Rohr n abfliessende heisse Masse mittels der Centrifugalpumpe P in den Maischbottich zurück, mischt gut, kocht nochmals einen Theil derselben in der Maischpfanne, so dass nach dem Zurückpumpen in den Maischbottich die zur Ueberführung der Stärke in Dextrin und Maltose

günstigste Temperatur von 68 bis 70⁰ erreicht wird. Ist die Zuckerbildung beendet, so wird das Gemisch in den mit Siebboden versehenen Läuterbottich *L* gebracht, in welchem die Treber zurückbleiben, während die Lösung (Würze) durch Röhren *o* in eine gemeinschaftliche Rinne abfliesst und dann zur Würzepfanne *W* mit eingelegter Dampfschlange gelangt, um hier mit Hopfen gekocht zu werden. Die entwickelten Wasserdämpfe entweichen durch Dunströhren *a*. Die Würze fliesst dann durch einen Hopfenseiher, und wird geläutert auf die Kühlschiffe *K* gepumpt.

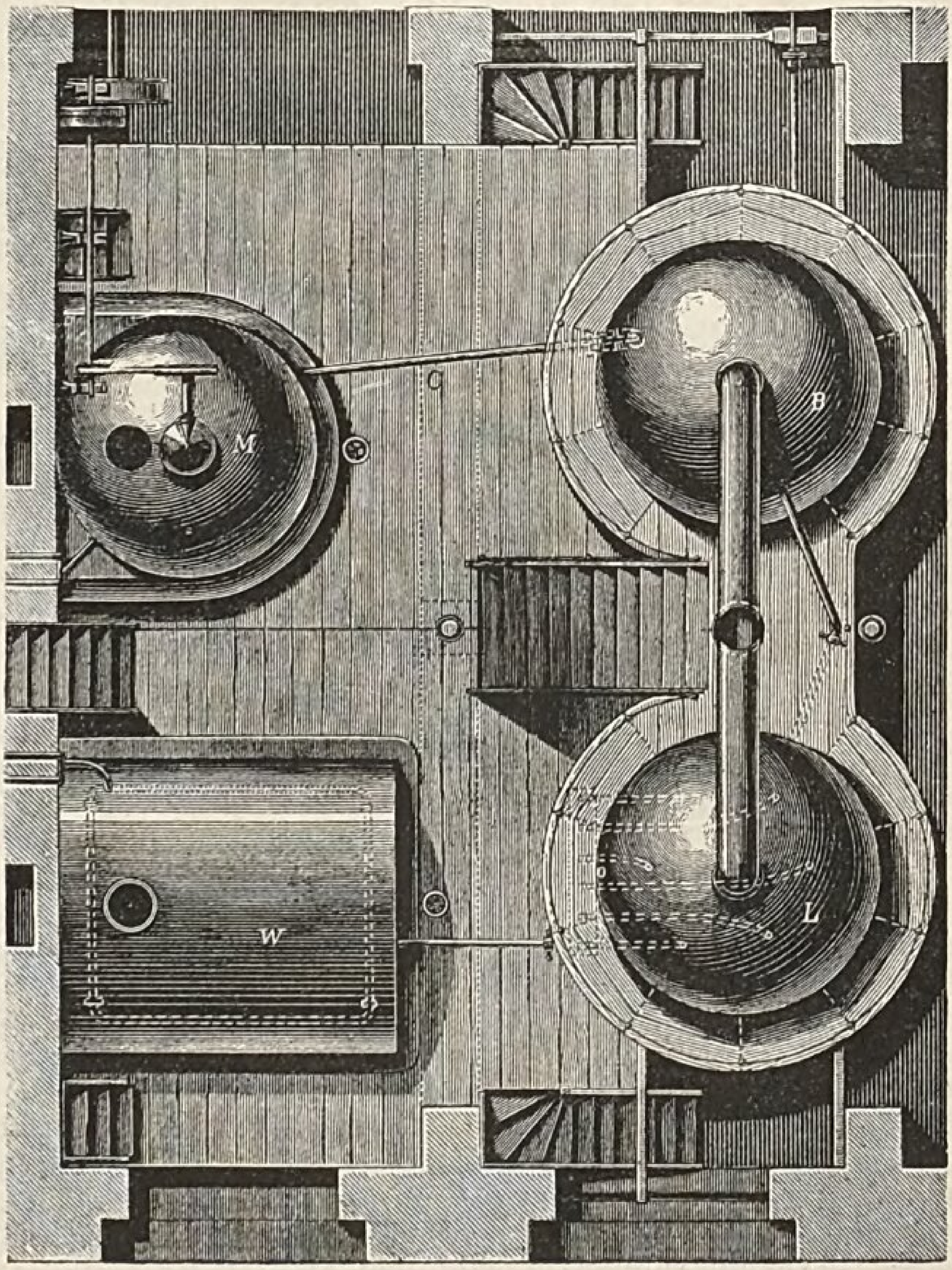
Fig. 290.



C. Lintner zieht das bayerische Decoctionsverfahren mit 2 Dickmaischen und einer Lautermaische jedem anderen Verfahren vor, weil er sich durch verschiedene Versuche und jahrelange Beobachtungen überzeugt hat, dass damit am sichersten gleichartige Biere erhalten werden. Wer die Untersuchungsresultate von richtig bereiteten Dickmaischwürzen verfolgt, dem wird es stets auffallen, wie dieselben selbst aus verschiedenen Malzen dargestellt, in ihrer Zusammensetzung einander ähnlich sind. Man muss wirklich staunen, wie die alten Brauer zu diesem bewährten und doch so eigenthümlichen Verfahren gelangt sind. Durch das Dickmaischsieden wird die Zuckerbildung wesentlich im Zaume gehalten und die Extractausbeute befördert. Die Einbusse an Diastase wird aber, abgesehen von anderen Vortheilen, weitaus aufgehoben durch die Vorbereitung, welche der gesottene Maischantheil für die Wirkung des Restes an Diastase erfährt. Durch die langsamere oder raschere Steigerung beim Erwärmen des Dickmaisches hat man es in der Praxis natürlich innerhalb gewisser Grenzen in der Hand, im Verhältnisse zwischen Zucker, Extract u. s. w. eine den speciellen Anforderungen genügende Würze zu erlangen, worin ausserdem neben der Beschaffenheit des Darrmalzes der Einzelncharakter der Biere aus verschiedenen Brauereien, in welchen auf Dickmaische gearbeitet wird, zum grossen Theil liegt. Hierzu sei erwähnt, dass nach Löw und Michel die Vollmundigkeit der Biere bedingt wird durch den Gehalt an einer Dextrinart, welche in der Würze bei niederer Temperatur von 52,5⁰ erzeugt wird: α- und β-Achroodextrin (vgl. J. 1883. 911; 1884. 980).

Auf Satz brauen. Verschieden von dem vorstehenden Maischverfahren ist das sogenannte „auf Satz brauen“, wie es in vielen Brauereien Schwabens und Frankens (Augsburg, Ansbach, Erlangen, Nürnberg, Kulmbach, Kitzingen) angewendet und die schwäbische oder Augsburg-Nürnberger Maischmethode genannt wird. Das Wesentliche derselben besteht darin, dass man die durch Ausziehen des Malzschrotes mit kaltem und dann mit dem ersten heissen Wasser erhaltene dextrinreiche Flüssigkeit zur Verhinderung der ferneren Verzuckerung von der Maische trennt. Das gebrochene Malz wird in dem Malzbottich mit kaltem Wasser eingeteigt; nach etwa vier Stunden lässt man zwei Dritttheile der Flüssigkeit durch den Hahn in den Grand fliessen, worin die Flüssigkeit als „kalter Satz“ aufbewahrt wird. Zur Beförderung des Maischens wird das Schrot in dem Maischbottich umgestochen, darauf mit einer Krücke geebnet und dann ruhig stehen gelassen. Während dieser Zeit ist in dem Braukessel Wasser bis zum Sieden erhitzt worden. Sobald das Wasser siedet, wird es zum Theil in den Maischbottich geschöpft, bis die Temperatur der Maische 50 bis 52° beträgt. Diese Arbeit wird das Annebeln genannt. Der im Grand befindliche kalte Satz wird zu der Wassermasse im Braukessel gebracht; er enthält Eiweiss, Diastase, Dextrin und Maltose gelöst und trägt, indem das Eiweiss gerinnt und alle Unreinigkeiten des Wassers einhüllt, zum Reinigen des Wassers bei; freilich wird dabei auch die Diastase zum Theil zerstört. Man lässt die Maische eine Viertelstunde lang ruhig im Bottich, öffnet dann den Hahn und lässt fast alle Flüssigkeit von der Schrotmasse schnell ab; diese (die erste Maische) wird in den Kessel geschöpft und zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit muss deshalb schnell abgelassen werden, damit der Zwischenraum des Doppelbodens des Zapfens ganz leer wird, worauf man den Hahn wieder verschliesst. Während die erste Maische in dem Kessel bis zum Sieden erhitzt wird, sammelt sich in dem Doppelboden des Bottichs wieder eine helle und klare Flüssigkeit, welche der „warme Satz“ genannt wird. Dieser Satz kommt aus dem Bottich in den Grand und von da auf die Kühler, wo er vor der Hand bleibt und von Zeit zu Zeit umgerührt wird. Die im Braukessel bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wird nach dem Maischbottich übergeschöpft, bis die Maische darin eine Temperatur von etwa 70° erreicht hat. Diese zweite Maische wird vollständig, bis auf eine kleine Menge, die in dem Maischbottich zurückbleibt, um das Erkälten derselben zu verhüten, in den Kessel zurückgeschöpft und unter fortwährendem Umrühren eine Stunde lang gekocht. Nach dieser Zeit wird die Maische nach dem Bottich zurückgeschöpft; sie heisst dann

Fig. 291.



die dritte Maische. Der in dem Kühler befindliche warme Satz wird nach dem Braukessel gebracht, in welchen man jetzt Hopfen schüttet, ohne den Hopfen aber mit Satz innig zu vermengen. Während sich die Flüssigkeit in dem Kessel allmählich bis auf 25 bis 28° erhitzt, wird „gezogen", die zuerst abfliessende trübe Würze in den Maischbottich zurückgeschöpft und die andere allmählich klar abfliessende auf den Biergrand auf den in dem Braukessel befindlichen Hopfen gebracht. Erst jetzt wird der Kessel geheizt und das Ganze $^3/_4$ bis 1 Stunde lang gelinde gekocht. Die gehopfte Würze wird nachher auf die Kühle gebracht. Was von dem altbayerischen Verfahren gesagt wurde, gilt in noch höherem Grade von dem „auf Satz brauen", einem Brauverfahren, das scheinbar auf nicht rationellen Principien beruht und nur zu einer Zeit aufkommen konnte, wo man sich über die chemischen Vorgänge beim Maischprocess noch keine Rechenschaft zu geben vermochte.

Infusionsmethode. Die Infusionsmethode unterscheidet sich von dem Decoctionsverfahren dadurch, dass man das eingeteigte gebrochene Malz durch heisses Wasser auf die Maischtemperatur bringt, ohne einen Theil der Maische bis zum Sieden zu erhitzen, die entstandene Würze zieht und zur vollständigen Erschöpfung der Trebern noch mehrere Güsse macht; sie findet in Norddeutschland, den Vereinigten Staaten, in England, Frankreich, Belgien und in neuerer Zeit auch hier und da in Bayern und in Baden Anwendung.

Das zum Einteigen und Maischen dienende Wasser wird ganz oder nur zum Theil in dem Braukessel und zwar im Winter bis auf 75°, im Sommer bis auf 50 bis 60° erhitzt und davon die nöthige Menge in den Maischbottich gebracht, in welches man das gebrochene Malz schüttet und mit dem Wasser zu einer gleichförmigen Masse verarbeitet. Sobald das Wasser in dem Braukessel siedet, wird zum Maischen geschritten. Zu diesem Zwecke lässt man das siedende Wasser durch den Pfaffen in den Maischbottich fliessen, wo es, durch das Einteigwasser etwas abgekühlt, durch die Oeffnungen der Seihplatten aufwärts steigt und sich mit dem Malzschrot mischt. Die Erhöhung der Temperatur bis auf 70°, oft sogar auf 75°, geschieht nur allmählich, damit keine Kleisterbildung stattfinde, welche der Einwirkung der Diastase Hindernisse in den Weg legen würde. Da die Ueberführung des Stärkemehls in Dextrine und Maltose nur nach und nach erfolgt, so muss die Maischtemperatur oder Zuckerbildungstemperatur einige Zeit lang erhalten werden, mit der Vorsicht jedoch, dass die Temperatur nicht zu lange einwirke, weil sonst in Folge von Bildung von Milchsäure (und wahrscheinlich auch Propionsäure) die Maische trebersauer werden würde. Das Fortschreiten der Dextrin- und Maltosebildung lässt sich am besten mit Hülfe einer wässerigen Lösung von Jod (oder einer Lösung von 0,1 Grm. Jod und 1,0 Grm. Jodkalium in 100 Kubikcentim. Wasser) erkennen, welche zuerst in der Maische eine dunkelblaue, dann eine weinrothe und endlich, wenn nur noch Dextrin und Maltose vorhanden sind, keine Färbung mehr in der klaren Würze hervorbringt, wenn man zu einer kleinen Menge der Jodlösung 2 bis 3 Tropfen der Maische bringt. Die Infusionsmethode hat vor dem Dickmaischverfahren folgende Vorzüge: 1) die Ausnutzung der Materialien ist eine weit vollständigere; 2) die Ersparniss an Brennstoff ist eine ganz bedeutende; 3) der Aufwand an mechanischer Kraft ist viel kleiner als bei dem Dickmaischen.

Ungekochte Würze. Nachdem die Maische etwa eine Stunde lang auf der Zuckerbildungstemperatur erhalten worden ist, zapft man die entstandene Würze ab und zwar entweder in den Grand oder einen besonderen Würzebottich oder endlich sogleich in die Braupfanne. Nach dem Abfliessen der ersten Würze macht man den zweiten Guss (Nachguss), um die Trebern möglichst zu erschöpfen, indem man die Trebern mit siedendem Wasser übergiesst und aufmaischt und die Maische $^1/_2$ bis 1 Stunde lang wieder bei etwa 70° stehen lässt. Sobald die zweite Würze gewonnen ist, übergiesst man die Trebern in dem Maischbottich abermals mit Wasser, nachdem man zuvor den Malztaig (Obertaig) entfernt hat. Es ist klar, dass die Infusionsmethode hinsichtlich der Anzahl der zu machenden Güsse, der Wassermenge und der Temperatur desselben verschieden ausgeführt werden kann, immer ist es aber nothwendig, um Bier von einer gewissen Beschaffenheit zu erhalten, Würze von gleicher Concentration zu verarbeiten. Man ermittelt die Concentration mit Hülfe von Kayser's oder Balling's Saccharometer, welches in Zuckerlösungen Procente an reinem Zucker anzeigt und, wie Balling nachgewiesen hat, Lösungen von wasserfreiem Malzextract dasselbe specifische Gewicht besitzen wie gleichprocentige Rohrzuckerlösungen. Für die Zwecke der Brauerei braucht das Saccharometer (Malzextractmesser oder Würzeprober) nur für Lösungen bis zu 20 oder 30 Proc. construirt zu sein.

Extract der Würze. Der Extractgehalt, den eine Würze haben soll, um eine bestimmte Biersorte zu erzeugen, richtet sich natürlich nach den Eigenschaften, die man von dem Biere verlangt, ob es ein Extract- oder ein alkoholisches (starkes) Bier sein soll. Die Menge an Malzextract wechselt in den verschiedenen Bieren von 4 bis 15 Proc., die des Alkohols von

2 bis 8 Proc. Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, liefert 1 Proc. Zucker in der Würze bei der geistigen Gährung ungefähr 0,5 Proc. Alkohol. Daraus ergibt sich, zu welchen Bieren eine concentrirte und zu welchem eine weniger concentrirte erforderlich ist. Verlangt man z. B. von dem herzustellenden Biere, dass es einen Alkoholhalt von 5 Proc. und einen Malzextract von 7 Proc. habe, so muss die Würze vor der Gährung am Saccharometer 17 Proc. zeigen. Ein Bier von 3,5 Proc. Alkohol und 5,5 Proc. Extractgehalt erfordert eine Würze von 12,5 Saccharometerprocenten.

Kochen der Würze. c) Das Kochen der Würze (Bierkochen). Die fertige aber ungekochte Würze enthält Maltose, Dextrine, zuweilen unverändertes Stärkemehl, Proteïnsubstanzen, namentlich Pflanzenleim, Peptone, extractive Substanzen und unorganische Salze. Sie ist je nach der Farbe des angewendeten Malzes von brauner oder gelbbrauner Farbe, angenehmem Geruche und süssem Geschmacke. In Folge des Vorhandenseins einer kleinen Menge von Phosphorsäure, Milchsäure u. s. w. ist die Reaction der Würze stets sauer. Diese Reaction ist aber nie so stark, wie bei der tebersauren Würze, bei welcher sich die Gegenwart an freier Säure (Milchsäure, Propionsäure, unter Umständen auch wohl Buttersäure) schon durch den Geschmack und Geruch zu erkennen gibt. Das Würzekochen hat nun zum Zweck, die Würze zu concentriren, den Hopfen auszuziehen, einen Theil der Proteïnsubstanzen, welche die Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen würden, zu coaguliren und nebst dem noch unveränderten Stärkemehl durch die in dem Hopfen enthaltene Gerbsäure zu fällen. Durch letztere wird die Würze geklärt. In vielen Brauereien sucht man durch Zusatz von Gyps zur kochenden Bierwürze den Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen im Ganzen zu verringern.

Man bedient sich zum Würzekochen entweder der runden, tiefen Braukessel oder der flachen Braupfannen. Meist sind die Pfannen viereckig, flach und so in den Brauofen eingemauert, dass sie bis zur halben Höhe vom Feuer umspielt, in der oberen Hälfte dagegen mit Mauerwerk fest umgeben und auf diese Weise gegen direkte Einwirkung des Feuers geschützt sind.

Hopfenhalten. Die Art des Hopfenhaltens, d. h. die Anwendung des Hopfens in der Bierbrauerei ist eine verschiedene, da sich die Art und Weise des Zugebens und die Menge des Hopfens nach der Güte und der Sorte des Hopfens, nach dem grösseren oder geringeren Extractgehalt des Bieres und vorzüglich nach der Art der Aufbewahrung richtet. Zum Winter- oder Schenkbier, welches in der Regel schon 4 bis 6 Wochen nach dem Brauen getrunken wird, nimmt man in Bayern gewöhnlich nur (alten) Hopfen vom vorigen Jahre und rechnet auf den Scheffel Malz (= 2,22 Hektoliter) 1 bis 1,5 Kilogrm. je nach seiner Güte. Zum Sommer- oder Lagerbier nimmt man neuen Hopfen und rechnet für jenes Bier, welches für die ersten Monate, Mai und Juni, bestimmt ist, auf den Scheffel trocknes Malz 2 Kilogrm. Für die letzten Keller oder für jenes Bier, welches sich am längsten, vielleicht bis September oder Oktober, halten soll, rechnet man 3 bis 3,5 Kilogrm. neuen Hopfen auf jeden Scheffel Malz. Von den Bestandtheilen des Hopfens, die bei der Bierbereitung in Betracht kommen, sind zu erwähnen in erster Reihe die bitteren Stoffe, welche dem Biere neben dem bittern Geschmack auch die narcotischen Eigenschaften ertheilen, dann die Gerbsäure, welche einen Theil der Proteïnsubstanzen, welche durch das Würzekochen für sich allein nicht ausgeschieden werden, niederschlägt und so zur Klärung der Würze, zur Mässigung der Hauptgährung und zur Regelung der Nachgährung beiträgt. Das ätherische Oel und das Hopfenharz wirken ebenfalls gährungshemmend und somit conservirend. Deinhard u. A. empfehlen neuerdings den Hopfen wiederholt auszukochen (J. 1883. 896; 1884. 976).

Hinsichtlich der Concentration, welche der Würze durch das Würzekochen gegeben werden soll, ist zu berücksichtigen, dass dieselbe 0,5 bis 1 Saccharometerprocente unter derjenigen Concentration bleiben muss, welche die Würze beim Beginn der Gährung haben soll, da beim Abkühlen der gekochten Würze der Concentrationsgrad um so viel zunimmt. Hat die Würze in der Pfanne die Temperatur von etwa 90° erreicht, so findet die Ausscheidung von coagulirtem Eiweiss statt und zwar bei nach dem Infusionsverfahren gewonnener Würze in grösserer Menge, als bei durch die Decoctionsmethode enthaltener. Wenn in einer aus der Pfanne genommenen Probe die darin suspendirten Flocken schnell sich absetzen und die Flüssigkeit klar und glänzend erscheint, ist die Würze gar (geschieden oder gebrochen); ist, wie bei dem Infusionsverfahren, die Würze durch Eindampfen noch mehr zu concentriren, so wird das Kochen bis zum verlangten Concentrationsgrade (häufig 5 bis 8 Stunden) fortgesetzt. Ist der Zweck des Kochens

nur die Gerinnung des Albumins, so genügt im Winter ein einstündiges, im Sommer ein $^3/_4$stündiges Kochen.

Kühlen der Würze.

d) Das **Kühlen der Würze** geschieht, damit die gekochte Würze, welche siedend heiss aus der Pfanne kommt, bis auf die zum Hefengeben und zum Einleiten der Gährung geeignete Temperatur herabsinke. Bei einer Temperatur, die zwischen 25 und 30° liegt, hat die Würze grosse Neigung, Milchsäure zu bilden, das Abkühlen muss daher möglichst beschleunigt werden, damit die Würze schnell durch diese nachtheilige Temperatur geführt werde. Das Kühlen geschieht meist noch auf den **Kühlschiffen** oder Kühlstöcken, deren Verbesserung und zweckmässigen Einrichtung es namentlich zuzuschreiben ist, dass man gegenwärtig an vielen Orten ein haltbares Lagerbier erzielt, dessen Darstellung früher bei den mangelhaften Kühleinrichtungen nicht möglich war.

Die Kühlschiffe sind 18 bis 24 Centimeter tiefe, meistens länglich viereckige Gefässe von Holz oder Metall (Eisen oder Kupfer), welche an einem kühlen, luftigen Orte aufgestellt werden (vgl. Fig. 290 S. 630). Beförderung der Verdunstung durch Vergrösserung und durch Bewegung der Oberfläche, möglichst trockener Zustand der Atmosphäre, Wärmeableitung durch die Wärme der Kühlgeräthschaften — durch alles dies wird die Kühlung der Würze wesentlich befördert. Die **hölzernen** Kühlschiffe wirken nur einseitig, die Abkühlung findet nur an der Oberfläche der Flüssigkeit statt und der Boden und die Wände tragen zur Abkühlung nur wenig bei. Weit vortheilhafter sind die **eisernen** Kühler, welche in viel kürzerer Zeit kühlen und ausserdem noch den Vortheil längerer Dauer und grösserer **Reinlichkeit** gewähren. In vielen Brauereien Bayerns ist noch das **Aufkühlen** gebräuchlich, d. i. die siedend heiss von der Pfanne auf die Kühle geschöpfte Würze wird mittels einer Krücke an einer langen Stange aufgeworfen und gepeitscht. Es ist dies eine beschwerliche und lange anhaltende Arbeit und währt oft 8 bis 10 Stunden. Nach der herrschenden Ansicht wäre die durch das Aufkühlen bewirkte innige Berührung der heissen Würze mit der Luft von günstigem Einfluss auf die Haltbarkeit und den Glanz des Bieres; es ist in der That nicht unwahrscheinlich, dass durch Luft die Abscheidung von Proteïnkörpern bewirkt wird. Zur Beförderung der Abkühlung hat man für Ableitung der Wasserdämpfe und Herbeiführung frischer trockener Luft Sorge zu tragen; zur Beförderung dieses Luftwechsels wendet man Gebläse, Wellen mit Windflügeln und Rührmaschinen an. Sehr zweckmässig sind die Kühlvorrichtungen für die **Nachkühlung**, bei welchen kaltes Wasser oder Eis als Kühlmittel Anwendung findet[1]). Die Temperatur, bis zu welcher die Würze abgekühlt wird, richtet sich nach der Temperatur des Gährungslokales und nach der Art der Gährung. Die Praxis hat folgende Temperaturgrade als die passendsten kennen gelehrt:

Temperatur des Gährungslokales	Temperatur der Würze bei Untergährung	bei Obergährung
6 bis 7°	12°	15°
8 „ 9°	10°	13°
10 „ 12°	7 bis 8°	12 bis 11°

Die Concentration der gekochten und gehopften Bierwürze wird in Saccharometerprocenten ausgedrückt. Die tarifmässige Concentration der gekochten und gehopften Bierwürze beträgt bei 17,5° in Bayern, bei Schenk- oder Winterbier 10,4 bis 10,8 Proc., bei Lagerbier 12,3 bis 12,6 Proc. Die Würze von Bockbier hat 15 bis 16 Proc., die zum Salvatorbier 17 bis 18 Proc. Extractgehalt. Nach einer 1868 von J. **Gschwändler** in Weihenstephan ausgeführten Untersuchung ist die Bierwürze folgendermaassen zusammengesetzt:

	Decoction.	Bock.	Satzverfahren.	Infusion.
Zucker	4,85	7,10	4,37	5,26
Dextrin	6,24	8,60	7,61	6,68
Stickstoffhaltige Substanzen	0,79	1,35	—	—
Anderweitige Bestandtheile	0,41	0,63	0,95	0,70
Spec. Gewicht	1,050	1,073	1,052	1,051
Extract (direkt best.)	11,87	17,05	11,98	11,94
„ nach **Balling**	12,29	17,68	12,93	12,65

Nach der **Bottichgährung** hatte die vergohrene Bierwürze folgende Zusammensetzung:

1) J. 1880. 652; 1881. 785; 1882. 858; 1883. 908.

	Decoction.	Bock.	Satzverfahren.	Infusion.
Alkohol	2,81	3,38	2,94	3,13
Maltose (und Dextrose)	1,58	2,32	1,46	1,33
Dextrin	4,61	6,91	4,77	4,80
Stickstoffhalt. Körper (Eiweisssubstanzen und Peptone)	0,38	0,74	—	—
Anderweitige Bestandtheile	0,38	0,40	0,89	0,55
Vol.-Gew. der Extractlösung	1,022	1,042	1,028	1,026
Extract (direkt bestimmt)	6,57	9,98	6,23	6,13
„ nach Balling	6,95	10,38	7,12	6,68

Bei zwei Probesuden der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München (J. 1882. 842 u. 859) wurde eine Malzmischung verwendet, bestehend aus gleichen Theilen Malz aus ungarischer Gerste und solcher von der Gegend von Regensburg (Bayern). Sud 1 wurde auf einem Sudwerk mit Dampfkochung ausgeführt. Die Kochungen erfolgten in einem cylindrischen Kessel, der als Pfanne dient und in seinem unteren Theile doppelwandig ist. In diesen Hohlraum wird gespannter Dampf eingeleitet:

		Ungarisches Malz	Regensburger Malz
Die Trockensubstanz enthält Procente:			
Stickstoff		1,725	1,712
Asche		1,97	2,33
nähere Aschebestandtheile	Kieselsäure	0,4744	0,6566
	Phosphorsäure	0.8743	0,9812
	Schwefelsäure	0,0061	0,0405
	Kalk	0,0648	0.0734
	Magnesia	0,2208	0,2230
	Eisenoxyd	0,0157	0,0231
	Kali	0,2549	0,3476
Aus 100 Malztrockensubstanz:			
Extract (B)		76,68	75,07
nähere Extractbestandtheile	Stickstoff	0,573	0,425
	Aschenbestandtheile	1,26	1,268
	Maltose	46,42	46,41

		Vorderwürze	Nachguss	Hauptwürze (beim Anstellen)	Bier (nach der Hauptgährung)
Spec. Gewicht + 17,5°		1,0575	1,0084	1,0568	1,0257
Concentration, Proc. Balling		14,07	2,10	13,90	7,88
in Proc. der Würze (des Bieres)	Maltose	8,26	1,11	8,29	2,92
	Stickstoff	0,0978	0,0018	0,1024	0,0624
	Aschebestandtheile	0,217	0,052	0,227	0,214
100 Th. Extract enthalten demnach:					
Maltose		58,95	53,07	59,55	37,12
Stickstoff		0,694	0,861	0,896	0,792
Asche		1,54	2,52	1,63	2,71
nähere Aschebestandtheile	Kieselsäure	0,1481	0,4536	0,1437	0,3176
	Eisenoxyd	0,0131	—	0,0044	0,0030
	Calciumoxyd	0,0440	0,0484	0,0321	0,0306
	Magnesiumoxyd	0,1198	0,1799	0,1571	0,2390
	Kali	0,4130	0,6577	0,4478	0,7951
	Phosphorsäure	0,6844	1,0108	0,7720	0,0989
	Schwefelsäure	—	0,0585	0,0083	0,0247
	Mt : NMt i. E. =	1 : 0,696	0,884	0,680	1,694

Sud 2 wurde unter sonst gleichen Bedingungen und mit demselben Malze wie vorhergehender auf einem gewöhnlichen Sudwerke mit Feuerkochung ausgeführt:

	Vorderwürze	Nachguss	Hauptwürze (beim Anstellen)	Bier (nach der Hauptgährung)
Spec.-Gewicht + 17,5°	1,0657	1,0087	1,0558	1,0233
Concentration, Proc. Balling	16,00	2,175	13,67	5,82
in Proc. der Würze (des Bieres) Maltose	10,14	1,48	8,77	2,74
in Proc. der Würze (des Bieres) Stickstoff	0,1142	0,0192	0,0949	0,0786
in Proc. der Würze (des Bieres) Aschebestandtheile	0,214	0,048	0,217	0,207
100 Th. Extract enthalten demnach:				
Maltose	63,37	68,34	64,20	38,01
Stickstoff	0,713	0,881	0,694	1,880
Asche	1,52	2,21	1,59	2,86
nähere Aschebestandtheile Kieselsäure	0,0960	0,2656	0,1472	0,2580
Eisenoxyd	—	—	0,0124	0,0332
Calciumoxyd	0,0205	—	0,0242	0,0612
Magnesiumoxyd	0,1313	—	0,1312	0,2348
Kali	0,4805	—	0,5077	0,8694
Phosphorsäure	0,7056	0,8292	0,6633	0,2670
Schwefelsäure	0,0292	—	0,0497	0,0643
Mt : NMt i. E. =	1 : 0,578	0,463	0,557	1,631

Zusammensetzung der Biere in Gewichtsprocenten:

	von Sud Nr. 1 nach der Hauptgährung	von Sud Nr. 1 nach 4 Monaten Lagerzeit	von Sud Nr. 2 nach der Hauptgährung	von Sud Nr. 2 nach 4 Monaten Lagerzeit
Spec. Gewicht + 17,5°	1,0257	1,0179	1,0233	1,0168
Alkohol	3,11	4,14	3,41	4,03
Extractrest (B)	7,88	6,27	7,22	6,10
nähere Extractbestandtheile Maltose	2,92	1,59	2,74	1,66
Stickstoff	0,0624	0,0640	0,0786	0,0784
Asche	0,214	0,212	0,207	0,195
wirklicher Vergährungsgrad	43,0	54,8	47,4	53,3

Darnach verdient das Anschwänzen grössere Beachtung und zwar sowohl mit Rücksicht auf eine Erhöhung der Ausbeute als auch hinsichtlich der Vermehrung der Hefennährstoffe in der Würze. Bei der Gährung verschwindet zunächst der Zucker und nehmen daher die übrigen Bestandtheile in den Extracten eine grössere Concentration an, jedoch wird von letzteren, sofern sie Hefennährstoffe darstellen, bei der reichlichen Hefevermehrung im Verlaufe der Hauptgährung ein Theil von der Hefe beansprucht und verschwindet gleichfalls aus der Würze. Die Biere nach vollendeter Hauptgährung enthalten demnach eine viel geringere Menge Stickstoff als die Würzen und zwar wie es scheint Hand in Hand gehend mit der Hefevermehrung. Bei der langsamen Nachgährung im Lagerfass verschwindet nur mehr wenig Stickstoff.

Kühlgeläger. Der auf dem Boden der Kühlschiffe sich sammelnde gelbgraue oder braune Schlamm, das sogenannte Kühlgeläger, hat je nach dem angewendeten Brauverfahren eine verschiedene Zusammensetzung; Geläger aus Brauereien, in denen die Dickmaischmethode befolgt wird, besteht, abgesehen von Hopfenblättchen, Gerstenhülsentrümmern u. dergl., wesentlich aus einer Verbindung von Hopfengerbsäure mit Kleber, zuweilen auch mit Stärkekleister, gemengt mit coagulirtem Pflanzeneiweiss, welches sich beim Kochen der Würze bildete und aus der Braupfanne mit in die Kühlgeräthe geschleppt wurde. Im frischen Zustande bildet es einen Schlamm, welcher 3 bis 4 Proc. von der Menge der gekühlten Würze ausmacht; ausgewaschen und getrocknet beträgt es 0,5 Proc. vom angewendeten Malze. Um einen Verlust der im Kühlgeläger steckenden Würze vorzubeugen, bringt man diese auf leinene Filtrirsäcke (Trubsäcke), lässt abtropfen, presst aus und fügt die Würze zur übrigen.

Gährung. III. Die Gährung der Bierwürze und Aufbewahrung des Bieres. Die Würze ist nach gehörigem Abkühlen zur Einleitung der Alkoholgährung geeignet, diese geht entweder durch Selbstgährung, oder, der gewöhnliche Fall, durch

Zusatz von Hefe (Stellen) vor sich. Die erstere Art, die Selbstgährung, tritt sofort ein, wenn die Würze bei geeigneter Temperatur sich selbst überlassen bleibt; in diesem Falle sind es die überall und namentlich in den Gährungslokalen in der Luft verbreiteten Hefensporen, welche in der Würze einen zu ihrer Vegetation geeigneten Boden finden und sich darin zu Hefenzellen ausbilden. Diese sogenannte Selbstgährung findet in Belgien bei der Bereitung des milchsäurereichen Faro und Lambik Anwendung. — Der gewöhnliche Fall der Einleitung der Gährung der Würze geschieht durch Zusatz von Hefe, wobei das erste der Existenz des Bieres immer gefährliche Stadium der Selbstgährung übersprungen und sogleich ein regelmässiger und rascher Gang der Gährung herbeigeführt wird, der indessen so zu regeln ist, dass die Hefe die vorhandene Maltose erst nach und nach, zum Theil erst in dem Lagerkeller, in Alkohol und Kohlensäure zerlege. Dieser Zweck ist dadurch zu erreichen, dass man den Gährungsprocess möglichst verzögert und zwar theils durch die möglichst niedrige Temperatur beim Eintritt und der Dauer der Gährung durch die erforderliche Abkühlung der Würze, theils auch durch Verminderung der Stellhefe.

Je wärmer die Würze und je höher die Temperatur des Gährraumes ist, je geringere Mengen von Stellhefe hat man anzuwenden. Neben der Temperatur ist aber auch die Art der Hefe von Einfluss auf den Gang der Gährung. Eine Hefe, welche bei rascher Gährung und höherer Temperatur sich bildete, verursacht auch in neuer Würze eine schnellere Zersetzung als Hefe, die bei niederer Temperatur und langsamer Gährung sich abgeschieden. Die erstere scheidet sich auf der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit aus und heisst Oberhefe, während die zweite Art, die Unterhefe, nach dem Ablassen der gegohrenen Würze auf dem Boden des Gefässes sich findet. Die Anwendung dieser beiden Hefenarten und die Wirkung einer höheren und niederen Temperatur führen zur Unterscheidung der beiden Arten der Gährung, nämlich der Untergährung und der Obergährung. Die erstere Art findet bei solchen Würzen Anwendung, welche ein Bier von grösserer Haltbarkeit, wie die bayerischen Biere, liefern sollen. Bei ihr wird durch die Art der Hefe und durch niedrige Temperatur die Zersetzung des Zuckers möglichst verzögert. Die Obergährung wird dagegen vorzugsweise bei solchen Würzen angewendet, welche ein schnell trinkbares (obergähriges) Bier liefern sollen; man benutzt sie hauptsächlich dort, wo eine maltose- oder zuckerreiche Würze zur Vergährung kommt und somit schon durch die Zersetzung eines verhältnissmässig geringen Antheils der vorhandenen Maltose, die zur Conservirung des Bieres erforderliche Alkoholmenge producirt wird. Ihres raschen Verlaufes wegen findet die Obergährung auch bei solcher Würze Anwendung, welche durch grosse Concentration oder durch Beimischung gewisser gährungshemmender Substanzen wie die brenzlichen Stoffe eines stark gedarrten Malzes, ferner grössere Mengen von Hopfen (wie es bei dem Porter der Fall ist), weniger leicht in Gährung versetzt werden können. Die Gährung selbst, gleichviel ob Unter- oder Obergährung, zerfällt in drei Abschnitte, nämlich:

1) in die Hauptgährung (rasche oder wilde Gährung), welche bald nach dem Zusatz der Hefe eintritt und vorzugsweise durch die Zersetzung der Maltose, Bildung neuer Hefe und Temperaturerhöhung charakterisirt ist;

2) in die Nachgährung, wobei die Zersetzung der Maltose allerdings noch fortdauert, die Bildung neuer Hefenzellen aber nicht mehr so hervortritt, wie in dem ersten Abschnitt, und die in dem Bier suspendirten Hefentheilchen sich abscheiden und das Bier klären;

3) in die stille oder unmerkliche Gährung, welche nach vollendeter Nachgährung eintritt; es findet eine weitere Zersetzung der Maltose und wohl auch die theilweise Umwandelung der Dextrine durch eine Nachwirkung von noch vorhandener Diastase in Maltose statt, die Hefenbildung ist aber eine kaum bemerkbare.

Untergährung. Die Untergährung, welche für die Bereitung des bayerischen Schenk- und Lagerbieres die allein angewendete Gährungsart, wird in grossen Gährbottichen aus Eichenholz, gewöhnlich von 1000 bis 2000 Liter Fassung (neuerdings nach den Vorschlägen von G. Sedlmayr auch in Gährgefässen aus Glas) vorgenommen. Das Zugeben der Hefe geschieht auf zweierlei Weise, entweder setzt man die Hefe sogleich der zu gährenden Würze zu, oder man bringt etwas Würze vorher mit der Hefe in Gährung und setzt dann die gährende Masse dem Gährbottich zu. Nach der ersten Art (das Trockengeben) schüttet man die Hefe in einen kleinen Bottich, giesst Würze hinzu, mischt innig und giesst dann das Gemisch in den Gährbottich, wo

man es noch mit der Handschöpfe durcharbeitet. Nach der zweiten Art (das Herführen des Bieres) bringt man zu 1000 Liter Würze 6 bis 8 Liter Hefe, mischt sie dann mit 3 Hektoliter Würze und lässt die Mischung 4 bis 5 Stunden stehen. Nachdem die Gährung eingetreten ist, mischt man die gährende Masse mit der Würze in dem Gährbottich. Die Hefe soll von einer normal verlaufenen Untergährung abstammen, nicht zu alt, von reinem Geruch, dick und schaumig sein. — Neuerdings verwendet man aus einer Zelle gezüchtete reine Hefe (J. 1884. 921).

Die Gährung lässt sich verzögern und dadurch die Haltbarkeit des Bieres steigern durch Anwendung der geringsten Menge Stellhefe, durch starkes Ausdarren des Malzes, durch längeres Kochen der Würze mit Hopfen und Anwendung einer grösseren Hopfenmenge und durch Einhaltung der niedrigsten Temperatur während der Hauptgährung; umgekehrt lässt sie sich beschleunigen durch Verwendung grosser Mengen Stellhefe, kurzes Kochen der Maischen und Würzen, geringeres Darren des Malzes und höhere Temperatur.

Nachdem die Würze mit der Hefe versetzt ist, verläuft die Gährung unter folgenden Erscheinungen: Nach 10 bis 12 Stunden gibt sich die beginnende Zersetzung der Maltose durch Kohlensäurebläschen zu erkennen, welche einen weissen Schaumkranz am Rande des Bottichs bilden. Nach ferneren 12 Stunden erzeugen sich grössere Massen von consistenterem Schaum, der sich felsenähnlich hebt und der Oberfläche ein gekräuseltes und zerklüftetes Ansehen gibt. Man sagt nun: Das Bier steht in den Kräusen. Die Kräusen bleiben bei einer kräftigen Gährung 2 bis 4 Tage, dann verlieren sie sich nach und nach, wobei zuerst die hohen Punkte der Kräusen sich zu bräunen anfangen, dann die Erhöhungen zusammenfallen, bis endlich die ganze krause Decke so ziemlich zusammengesintert und nur noch eine bräunliche dünne Decke zu bemerken ist, wesentlich aus den harzigen und öligen Hopfenbestandtheilen bestehend, welche sich bei der Hauptgährung fein zertheilt und deshalb mit weisser Farbe abscheiden und die Ursache des bitteren Geschmackes der Kräusen sind, später sich aber zu grossen Massen vereinigen. Die entstandene Hefe findet sich nur in geringer Menge in der Decke, da die bei der Untergährung sich entwickelnde Kohlensäure, die isolirt schwimmenden Unterhefenzellen nicht an die Oberfläche zu heben vermag. Die Temperatur der gährenden Flüssigkeit steigt mit dem Beginn der Gährung und geht über die Temperatur des Gährkellers hinaus; erst mit der Beendigung der Gährung gleichen sich die Temperatur der Flüssigkeit und die des Gährlokales wieder aus. — Durch die Gährung verschwindet aus der Würze der grösste Theil der Maltose, von welchem die Hälfte etwa als Kohlensäure sich verflüchtigt, die andere Hälfte aber in den specifisch leichteren Alkohol übergeht; dazu kommt noch, dass ein Theil der in der Würze aufgelösten Eiweisssubstanzen sich während der Gährung in Gestalt von Hefe unlöslich ausscheidet. Das Saccharometer zeigt daher nach beendigter Gährung weniger Grade als vorher. Der Unterschied der Saccharometerprocente vor und nach der Gährung steht in direktem Verhältniss zu der Menge der zersetzten Dextrose und gibt feste Anhaltepunkte zur Beurtheilung der fortschreitenden Gährung. Dividirt man diese Differenz durch die Saccharometeranzeige vor der Gährung, so erhält man einen Bruch, der um so grösser ist, je vollständiger die Vergährung vor sich gegangen ist. Bieser Bruch heisst der scheinbare Vergährungsgrad und er ist in der That genügend, um den Grad der stattgefundenen Vergährung zu beurtheilen, wenn es sich um die Vergleichung von Bieren handelt, die nach gleichem Verfahren gebraut sind. Zeigte z. B. eine Würze vor der Gährung 11,5 Saccharometerprocente und nach der Gährung 5 Proc., so ist die Differenz 6,5, welche durch 11,5 dividirt, die Zahl 0,565 gibt, d. h. von 100 Th. Malzextract sind scheinbar 56,5 Proc. durch die Gährung zersetzt worden (vgl. S. 335 u. 336).

Ein Siedeprocess in der Staatsbrauerei Weihenstephan dauerte z. B. $13^1/_2$ Stunden, die Würze wurde bei 6° angestellt.

Die Analyse des verbrauten Malzes ergab:

	lufttrocken	trocken
Wasser	7,93	—
Trockensubstanz	92,07	—
Asche	2,00	2,18
Stickstoff	3,683	4,00
Phosphorsäure	0,6017	0,6535
Extractausbeute	72,54	78,78
Maltose	52,064	55,46
Maltose zu Nichtmaltose	1:0,51	1:0,51

Die Zusammensetzung der Bierwürze während der Gährung war:

	Vor der Hefengabe	Bei hohen Kräusen 4. Tag	Bei zurückgehender Gährung 8. Tag	Beim Schlauchen 12. Tag
Spec. Gewicht	1,0559	1,0452	1,0279	1,0246
Saccharometeranzeige (Balling)	13,7	11,5	6,7	6,0
Wirklicher Extract	—	—	7,59	6,98
Alkohol	—	—	2,95	3,25
Maltose	8,88	6,09	3,34	2,19
Stickstoff	0,1326	0,1205	0,1055	0,0956
Asche	0,234	0,2299	0,2224	0,2197
Phosphorsäure	0,084	0,0824	0,0793	0,0782
Maltose : Nichtmaltose	1 : 0,53	—	1 : 1,27	1 : 2,18
Scheinbarer Vergährungsgrad	—	16,0	51,1	26,2

Ein Theil des Stickstoffes wird, wie S. 636 erwähnt, von der Hefe verbraucht (J. 1884. 983).

Fassen und Nachgährung. Nach beendigter Hauptgährung, welche für Sommer- oder Lagerbier 9 bis 10 Tage, Winter- oder Schenkbier 7 bis 8 Tage dauert, nennt man die gegohrene Würze grünes Bier (Jungbier); nachdem es durch Abscheiden der suspendirten Hefentheilchen hell geworden, ist es fässig, d. h. es ist reif zum Fassen.

Vor dem Fassen werden die auf dem Biere noch schwimmenden Schaumtheile entfernt. Die auf dem Boden des Gährbottichs zurückbleibende Hefe besteht aus drei Schichten, von denen die mittlere die beste Hefe ist; die untere besteht aus Kühlgeläger, zersetzter Hefe und anderen Unreinigkeiten, sie wird mit der oberen dünnen Schicht vermengt und, wenn das Gemisch nicht verkauft werden kann, in den Branntweinbrennereien verwendet. Die mittlere Schicht dient zum ferneren Anstellen. In einigen Brauereien, namentlich in solchen, denen es an reinem Wasser gebricht, pflegt man von Zeit zu Zeit mit der Hefe zu tauschen. Das Winterbier kommt auf kleinere Fässer wie das Sommerbier. Es ist gebräuchlich, beim Winterbier die Fässer sogleich ganz voll zu füllen, während man beim Sommerbier mehrere Gebräue in eine grössere Anzahl Fässer vertheilt, damit der kleine Unterschied in der Farbe der verschiedenen Gebräue ausgeglichen werde. Die Lagerfässer sind gewöhnlich ausgepicht, d. h. auf der Innenseite mit Pech überzogen. Es bezweckt das Auspichen zum Theil eine grössere Reinlichkeit, bei einem nicht ausgepichten Fasse zieht sich Bier in das Holz, wodurch, wenn das Fass leer wird, Veranlassung zur Essigsäurebildung gegeben ist, zum Theil auch grössere Sicherheit gegen Verluste durch Ausrinnen, auch ist man hie und da der Ansicht, dass das Pech, als schlechter Leiter der Elektricität, das Bier vor nachtheiligen elektrischen Einflüssen bewahre. In neuerer Zeit ersetzt man das Auspichen der Fässer zuweilen durch die sogenannte Fassglasur, indem man die Fässer inwendig mit einer weingeistigen Lösung gewisser Harze überzieht.

Zur Nachgährung und Lagerung wird das Bier in die Lagerkeller gebracht, welche recht kalt sein müssen, damit die Nachgährung recht langsam verlaufe und das Bier bis zum Wiederbeginn des Brauens aufbewahrt werden könne. Zweckmässige Anlage, Einrichtung und Behandlung guter Lagerkeller bedingt im höchsten Grade die Güte und Haltbarkeit des Bieres. Um die Keller recht kalt zu erhalten, bringt man entweder einen grösseren Eisvorrath unmittelbar in dieselben oder nur in die letzte Abtheilung, in welche das Lagerbier für die Sommermonate kommt. Neuerdings werden die Keller mittels Eismaschinen gekühlt[1]).

In dem Lagerkeller fängt das Bier sehr bald die Nachgährung an. Diese gibt sich durch einen feinen weissen Schaum in Gestalt einer Haube auf dem Spundloche zu erkennen und kann unmittelbar nach dem Fassen eintreten, es kann aber auch vorkommen, dass sie erst nach acht Tagen sich zeigt. Wollen die Biere auf den Fässern nicht nachgähren, so versetzt man sie mit etwas grünem oder Kräusenbier. Nach beendigter Nachgährung werden die Lagerfässer nicht sofort fest verspundet, sondern der Spund wird blos locker aufgesetzt. In solchem Zustande bleiben die Biere die Sommermonate hindurch. Bevor man die Fässer zum Ausschank angreift,

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 36.

müssen sie mehrere Tage zugespundet bleiben, damit sich die Kohlensäure spannt und das Bier rahmt. Wurde das Bier in noch grünem Zustande gefasst, so enthält es noch viel gährungsfähige und hefebildende Theile und darf nicht so lange gespundet bleiben wie im entgegengesetzten Falle, weil sonst beim Anzapfen ein Emporsteigen des Fassgelägers zu befürchten wäre (das Fass würde aufstehen). In noch höherem Grade kann die Kohlensäurespannung geschehen, wenn man die Menge der in dem Bier enthaltenen gährungsfähigen Stoffe vergrössert und durch Zusatz von Zucker oder Würze den zu weit vorgeschrittenen Vergährungsgrad wieder zurückführt. Gewöhnlich nimmt man hierzu grünes Bier, welches in dem Stadium des Kräusens steht; man setzt davon auf 1 Hektoliter Bier 4 bis 6 Liter. Die Gährung wird alsbald wieder beginnen. Man lässt die Fässer so lange ungespundet, bis das Bier die neugebildete Hefe vollkommen abgesetzt hat. Darauf werden sie 3 bis 4 Tage lang gespundet, ehe man zum Abfüllen schreitet. Man nennt solches Bier Kräusenbier oder gekräustes Bier[1]).

Obergährung. Die Obergährung findet Anwendung zur Erzeugung der böhmischen Biere und der Biere des Elsass, Englands und Belgiens. Die mit Hülfe der Obergährung erzeugten oder obergährigen Biere sind stets weniger haltbar als die untergährigen, da die Obergährung bei höherer Temperatur vor sich geht und rascher verläuft, theils auch wegen des grösseren Gehaltes an stickstoffhaltigen Bestandtheilen, welche durch die Unterbrechung der Gährung weniger vollständig abgeschieden wurden. Der Grund, warum man zuweilen der Obergährung den Vorzug gibt, ist der, dass erstere nicht so wie letztere an niedere Temperatur gebunden ist, dass sie somit überall und in jedem Klima und zu jeder beliebigen Jahreszeit angewendet werden kann und es nicht nothwendig ist, so grosse Vorräthe von Bier zu halten wie beim Lager- und Schenkbier (untergähriges Bier). Für die weinartigen und stark moussirenden Weissbiere ist nur die Obergährung anwendbar.

Die Erscheinungen der Obergährung unterscheiden sich von den schon beschriebenen der Untergährung nur dadurch, dass sie kräftiger auftreten, schneller auf einander folgen, die Hefe bildet ferner nicht die eigenthümlich gestalteten Krausen, die man bei der Untergährung bemerkt, sondern grössere weisse Flocken, auch erscheint sie in grösserer Menge auf der Oberfläche. Man unterbricht die Hauptgährung früher und zieht das Bier auf Fässer, worin die Nachgährung und völlige Ablagerung der Hefe gewöhnlich im Gährlokale vor sich geht.

Conserviren des Bieres. Der beste Weg zur Conservirung des Bieres ist unstreitig das Pasteurisiren (vgl. S. 605), welches sowohl auf Bier in Flaschen als auch auf Fassbier anwendbar ist und bereits sehr häufig benutzt wird. Lichte, fein gehopfte Biere (Pilsener, Bock, Ale, wie letzteres z. B. in Strassburg, Pfungstadt erzeugt wird) eignen sich nicht zum Pasteurisiren, indem diese dadurch so sehr in ihrem Charakter verändert werden, dass sie kaum mehr zu erkennen sind. Der brodartige Geschmack und Geruch, dunklere Färbung und Verlust an Kohlensäure, den alle Biere durch das Pasteurisiren erhalten, bez. erleiden, vermindern und verdecken alle so geschätzten Eigenschaften derselben. Biere aus hoch- und stark gedarrtem Malze, mässig gehopft, dunkelbernsteinfarbig, werden nach dem Pasteurisiren am wenigsten in ihrem Gesammtcharakter verändert scheinen. So behandelte Biere haben aber den grossen Vorzug, dass sie auch im Sommer nicht verderben, sich daher namentlich zur Ausfuhr nach warmen Gegenden eignen (vgl. J. 1883. 917; 1884. 997). Borsäure und Calciumsulfit, erfüllen in der That ihren Zweck wohl, doch müssen erst eingehende physiologische Versuche angestellt und ihre Unschädlichkeit bei fortgesetztem Genusse bewiesen werden, bevor man eine Verwendung dieser beiden Mittel gesetzlich gestatten darf. Weit günstiger steht es mit der Salicylsäure (J. 1884. 998).

Bestandtheile des Bieres. Die Bestandtheile des normalen aus Malz und Hopfen (mit Ausschluss aller Malz- und Hopfensurrogate) erzeugten Bieres sind: Alkohol, Kohlensäure, kleine Mengen unzersetzter Maltose, Dextrin, ferner Bestandtheile des Hopfens (ölige und bittere Stoffe, keine Gerbsäure), Proteïnsubstanzen und

1) Vgl. J. 1880. 656; 1881. 792; 1882. 866; 1883. 914; 1884. 997.

Peptone, kleine Mengen von Fett, etwas Glycerin und Bernsteinsäure und die anorganischen Substanzen aus der Gerste und aus dem Hopfen (namentlich phosphorsaures Kali), welche in das Bier übergegangen sind. Die saure Reaction, welche jedes normale Bier nach Beseitigung der Kohlensäure besitzt, rührt von Bernsteinsäure und Milchsäure, häufig auch von Spuren von Essigsäure, vielleicht auch Propionsäure her. Die Summe sämmtlicher Bestandtheile eines Bieres nach Abzug des Wassers heisst sein Gesammtgehalt, die Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile sein Extractgehalt. Biere, welche reich an Malzextract sind, werden vollmundige Biere genannt, jene dagegen, welche wenig Extract, dagegen viel Alkohol enthalten, deren Würze also reich an Zucker war, welcher aber durch anhaltende Gährung in Alkohol und Kohlensäure verwandelt wurde, mithin die mehr weinartigen Biere, heissen trockne (arme, magere) Biere.

Der Alkohol im Biere wird, wenn es sich um eine genaue chemische Untersuchung handelt, entweder durch Destillation und Prüfung des Destillates mit einem Alkoholometer, oder mittels des Ebullioskopes von Malligand, oder endlich mit Hülfe des Vaporimeters (vgl. S. 600) bestimmt. In Gewichtsprocenten ausgedrückt, beträgt der Alkoholgehalt im Durchschnitt:

bei Würzburger Lagerbier	3,7 bis 4,3 Proc.
„ „ Schenkbier	3,3 „ 4,2
„ Stuttgarter Lagerbier	4,1
„ Culmbacher Lagerbier	4,5
„ Coburger Lagerbier	4,4
„ Münchener Lagerbier	3,8 „ 4,3
„ „ Schenkbier	3,0 „ 3,5
„ Salvator (Münchener)	4,6
„ Bock (Münchener)	4,2 „ 4,7
„ Porter (Barkley, Perkins u. Co., London)	5,5 „ 7,0
„ Bier von Dreher zu Schwechat bei Wien (1877)	3,3
„ Weihenstephaner Exportbier	3,24

bei anderen ebenfalls meist 3 bis 4 Proc.

Die Menge der Kohlensäure im Bier beträgt bei gewöhnlichem Luftdrucke 0,1 bis 0,2 Proc. Durch das Spunden ist man im Stande das 7 bis 8fache Volumen Kohlensäure in das Bier hineinzupressen. Die Kohlensäure ist ein nothwendiger, ein wesentlicher Bestandtheil des Bieres; denn Bier, das keine, ja nur wenig Kohlensäure enthält, ist kein Bier mehr, sondern nichts weiter als eine ungeniessbare, alkoholisch-wässerige Lösung von Bierextract (J. 1883. 916). Die Verkäuflichkeit eines in allen sonstigen Eigenschaften (Klarheit, Farbe, Vergährungsgrad, Hopfengeschmack u. s. w.) gelungenen Bieres ist geradezu abhängig von dem Kohlensäuregehalte desselben. Die Verwendung der flüssigen Kohlensäure zum Heben des Bieres (nach Raydt u. Kunheim) ist daher ein grosser Fortschritt. Die Maltose befindet sich in dem Biere je nach dem Vergährungsgrade in der Menge von 0,2 bis 1,9 Proc. Die Menge des Dextrins beträgt 4,6 bis 4,8 Proc. (vergl S. 636 und 639). Das Verhältniss zwischen Zucker und Dextrin ist kein constantes. Den durchschnittlichen Gehalt deutscher Biere an Glycerin fand Borgmann 0,1 bis 0,4 Proc. Die Natur der in dem Bier enthaltenen Proteïnsubstanzen und der daraus entstandenen Peptone ist noch nicht sicher (vgl. S. 626).

Der Extractgehalt beträgt in

Schenkbier (München)	5,5 bis 6,0 Th.
Lagerbier (München)	6,1 „
Bock (München)	8,6 „ 9,8 „
Salvator (München)	9,0 „ 9,4 „
Rheinisches Reisbier	7,3 „
Porter (Barkley, Perkins u. Co., London)	5,9 „ 6,9 „
Scotsh Ale (Edinburg)	10,0 „ 11,0 „
Burton Ale	14,0 „ 19,29 „

In sächsischen Lagerbieren fanden sich und zwar in „Waldschlösschen“ 4,8 Proc., in „Felsenkeller“ 5,4 Proc., in „Feldschlösschen“ 5,9 Proc., in Bier aus der Reisewitzer Aktienbrauerei 6,0 Proc. Extract.

Lermer lieferte eine Untersuchung einiger Münchener Biere, aus der wir folgende Analysen zusammenstellen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Extract	7,73	4,93	4,37	4,55	8,50	9,63	5,92
Alkohol	5,08	3,88	3,51	4,41	5,23	4,49	3,00
Anorganische Bestandtheile:	0,28	0,23	0,15	0,18	—	—	—
Stickstoffgehalt.							
in 100 Th. Extract	11,15	8,71	12,19	8,85	—	6,99	—
„ 100 „ Bier .	0,87	0,43	0,53	0,39	—	0,67	—

I Bockbier, II Sommerbier, III Weissbier, IV weisses Bockbier (obergähriges Weizenbier), sämmtlich vom K. Hofbräuhaus, V Bockbier vom Spatenbräu, VI Salvatorbier, VII Winterbier des Löwenbräu. Für fünf dieser Biere wurden die Aschenanalysen durchgeführt und zwar ergab

	I	II	III	IV	V
Kali	29,31	33,25	24,88	34,68	29,32
Natron	1,97	0,45	20,23	4,19	0,11
Chlornatrium . . .	4,61	6,00	6,56	5,06	6,00
Kalk.	2,34	2,98	2,58	3,14	6,21
Magnesia	11,87	8,43	0,34	7,77	7,75
Eisenoxyd	1,01	0,11	0,47	0,52	0,84
Phosphorsäure . .	34,18	32,05	26,57	29,85	29,28
Schwefelsäure. . .	1,29	2,71	6,05	5,16	4,84
Kieselsäure . . .	12,43	14,12	7,70	2,86	8,01
Sand.	0,83	0,67	2,30	5,20	6,27
Kohle	0,49	0,81	0,40	0,65	0,28
	100,33	101,47	98,03	99,08	98,91

Bierprüfung. Bei der Untersuchung[1]) des Bieres betrachtet man den Gehalt eines Bieres an Alkohol, Extract und Kohlensäure als Maassstab für die Güte desselben, obschon die Bestandtheile des sogenannten Extractes, das Dextrin, die Hopfenbestandtheile, die durch die alkoholische Gährung neben Alkohol gebildeten Stoffe (Bernsteinsäure und Glycerin), nicht zu sprechen von den möglicherweise verwendeten Malzsurrogaten (Stärkezucker, Stärkesyrup, Rübenmelasse, zugesetztes Glycerin), wesentlichen Antheil an der Güte des Bieres nehmen und bei einer gründlichen Bieruntersuchung berücksichtigt werden müssen.

Die Bierprüfung geschieht theils mit Hülfe der physikalischen Eigenschaften, theils aber auch durch das chemische Verhalten. Zu den ersteren sind zu rechnen Geschmack, Geruch, Farbe (J. 1877. 785), Durchsichtigkeit (Glanz), spec. Gewicht, Lichtbrechungsvermögen, das Verhalten des Bieres beim Ausgiessen, die Beschaffenheit des Schaumes. Zu der chemischen Bieruntersuchung gehört die Bestimmung der näheren Bestandtheile, nämlich der Kohlensäure, des Alkohols, des Extractes und des Wassers.

Balling's Bierprobe. Balling's saccharometrische Bierprobe. Nachdem durch Schütteln und wiederholtes Umgiessen dem Biere die Kohlensäure entzogen worden ist, bestimmt man entweder mit Hülfe des Saccharometers (Aräometer) oder auf andere Weise das spec. Gew. des Bieres. Hierauf kocht man das Bier zur Hälfte ein, verdünnt es dann durch Zusatz von Wasser wieder bis zu seinem ursprünglichen Gewichte und bestimmt von der so erhaltenen Flüssigkeit wieder das spec. Gew., welches grösser ist als das erst gefundene. Die Differenz gibt den Alkoholgehalt. Da bei der Gährung von 100 Th. Malzextract etwa 50 Th. Alkohol sich bilden, so erhält man durch Verdoppelung der gefundenen Alkoholmenge diejenige Menge Malzextract, welche zu seiner Bildung nothwendig war. Dieses Malzextract addirt zu dem im Biere noch vorhandenen, gibt das Malzextract der Würze vor der Gährung.

Bei der Gährung der Bierwürze vermindert sich das spec. Gewicht, theils weil die Menge des Extractes abnimmt, theils weil der specifisch leichtere Alkohol sich bildet, theils auch, weil aufgelöste Substanzen sich in Gestalt von Hefe, Obertaig u. s. w. abscheiden. Diese Verminderung des specifischen Gewichtes, die Attenuation[2]), wird entweder durch direkte Wägung

1) Vgl. J. 1878. 936; 1879. 859; 1880. 658; 1881. 794; 1882. 866; 1883. 919; 1884. 1000.
2) Vgl. G. Holzner, Die Attenuationslehre, Berlin 1876.

oder durch das Saccharometer bestimmt. Die Saccharometeranzeige des von der Kohlensäure befreiten Bieres bezeichnet man mit *m*, den Malzextrakt der Würze mit *p*. Zieht man von *(p)* die Saccharometeranzeige *(m)* ab, so gibt die Differenz *p—m* die scheinbare Attenuation, welche grösser sein muss, je weiter die Gährung vorgeschritten ist. Die Alkoholmenge in einem Biere steht folglich zu der scheinbaren Attenuation in direktem Verhältniss. Der auf empirischem Wege gefundene Alkoholfaktor *a*, mit welchem man die in Saccharometerprocenten ausgedrückte scheinbare Attenuation multipliciren muss, um den Alkoholgehalt des Bieres = *A* in Gewichtsprocenten zu erhalten ([p—m] a = A) wird um so grösser, je grösser der ursprüngliche Concentrationsgrad der Würze war. Für Würzen zwischen 6 bis 30 Proc. Extract steigt derselbe von 0,4079 bis zu 0,4588. Der Alkoholfaktor wird nach der erwähnten Gleichung gefunden, wenn man die scheinbare Attenuation (p—m) und den Alkoholgehalt der gegohrenen Würze in Gewichtsprocenten (A) kennt, denn $a = \left(\frac{A}{p-m}\right)$. Mit Hülfe des Alkoholfaktors *a* kann man den Alkoholgehalt des Bieres in Gewichtsprocenten berechnen. Kocht man die Menge Bier ein, um daraus den Alkohol zu verflüchtigen und verdünnt den Rückstand wieder bis zur Herstellung des ursprünglichen Gewichtes, so gibt das spec. Gewicht den Extractgehalt des Bieres, welchen Balling mit *n* bezeichnet, an. Die Differenz zwischen dem Extractgehalt der Würze *(p)* und dem des Bieres *(n)*, also p—n gibt die wirkliche Attenuation, welche, mit dem Alkoholfaktor für die wirkliche Attenuation *(b)* multiplicirt, gleichfalls den Alkoholgehalt des Bieres in Gewichtsprocenten ausgedrückt *(A)* gibt ([p—n] b = A). Der Alkoholfaktor für die wirkliche Attenuation ist $b = \left(\frac{A}{p-n}\right)$. Zieht man von der scheinbaren Attenuation (p—m) die wirkliche (p—n) ab, so erhält man die Attenuationsdifferenz *(d)*:

$$d = (p-m) - (p-n) \text{ oder } d = n-m$$

d wird gefunden, indem man von dem Extractgehalte des Bieres (n) die Saccharometerprocente des von der Kohlensäure befreiten Bieres (m) abzieht; d ist um so grösser, je mehr Alkohol ein Bier enthält. Der Alkoholfaktor, welcher mit der Attenuationsdifferenz multiplicirt, die Alkoholprocente A gibt, der Alkoholfaktor für die Attenuationsdifferenz (c) wird nach folgender Gleichung gefunden:

$$c = A : (p-m)$$

Er beträgt durchschnittlich 2,24. Mit Hülfe von c lässt sich aus der Attenuationsdifferenz der Alkoholgehalt eines Bieres approximativ berechnen, selbst wenn der Malzextractgehalt der Würze nicht bekannt ist. Die scheinbare Attenuation durch die wirkliche dividirt, gibt den Attenuationsquotienten $(d) = \frac{p-m}{p-n}$, mit dessen Hülfe der Alkoholfaktor für die scheinbare Attenuation (a) und der ursprüngliche Extractgehalt der Würze (p) berechnet werden kann. Erstere (a) erhält man durch Division des Alkoholfaktors für die wirkliche Attenuation durch den entsprechenden Attenuationsquotienten. Setzt man den Alkoholfaktor für die Attenuationsdifferenz = 2,24 und verdoppelt den so erhaltenen approximativen Alkoholgehalt, so erhält man die Extractmenge der Würze, aus welcher jener Alkohol (nebst Kohlensäure) sich bildete. Addirt man zu diesem Extract das noch in dem Biere befindliche, so erhält man annähernd den Extractgehalt der Würze in Procenten. Hat man auf diese Weise p annähernd bestimmt, so ergibt sich aus den zu Balling's Probe gehörigen Tabellen der entsprechende Attenuationsquotient q, wobei man Decimalen über 0,5 für ein Ganzes rechnet, unter 0,5 aber vernachlässigt. Ist nun die ursprüngliche Concentration der Würze p berechnet, so findet man die Alkoholprocente des Bieres aus der Gleichung für die wirkliche Attenuation A = (p—n) b. Der Vergährungsgrad ist 9,75 oder (16,29—6,54) Saccharometerprocente (nach S. 638) = 9,75 : 16,29 = 0,542.

Aräometrische Analyse des Bieres von A. Metz.

Die von A. Metz herrührende aräometrische Methode der Analyse des Bieres hat sich bereits vielfach Eingang verschafft. Man befreit zuvörderst das Bier durch Schütteln möglichst von Kohlensäure, bestimmt dann mittels eines empfindlichen Aräometers bei 17° das spec. Gew. Das von Metz zu diesem Behufe construirte Instrument gestattet ein genaues Ablesen bis auf die vierte Decimale, wie es der unmittelbaren Benutzung der Balling'schen Tabelle, die den Extractgehalt angibt, entspricht, alsdann werden von dem entkohlensäuerten Biere in einem $^1/_2$ Literkolben genau 500 Kubikcentim. abgemessen und in einem zum Apparate gehörigen Kesselchen zur Verjagung des Weingeistes bis auf ein Drittel eingekocht. Nach dem Abkühlen wird die eingeengte Flüssigkeit wieder in den Kolben zurückgebracht, dieser bei 17° mit dem Nachspülwasser bis zur Marke gefüllt, dann der Inhalt

durch Schütteln gehörig homogen gemacht und dann abermals das spec. Gew. bestimmt. Aus diesen beiden Analysen lässt sich der Gehalt des Bieres an Extract und Alkohol berechnen.

Folgendes Beispiel möge das Verfahren von Metz erläutern. Hierbei hat man sich zunächst zu vergegenwärtigen, dass der Ausdruck „specifisches Gewicht“ im Allgemeinen sagt: das Gewicht eines Kubikcentimeters eines Körpers, ausgedrückt in Grammen. Darnach ist (im Sinne der Balling'schen, für 17° berechneten Tabelle) das specifische Gewicht eines Bieres oder einer Extractlösung bei 17° und bezogen auf Wasser von derselben Temperatur: das Gewicht eines titrimetrischen Kubikcentimeters in Grammen. Es sei nun durch die Beobachtung gefunden:

s = specifisches Gewicht des Bieres = 1,0189,
Σ = „ „ des entgeisteten und wieder auf das anfängliche Volumen verdünnten Bieres = 1,0250.

Man hat alsdann folgende Schlussfolge anzustellen:

1) Extractgehalt. Die beiden erhobenen specifischen Gewichte sagen aus: Ein titrimetrischer Kubikcentimeter des Bieres wiegt

vor dem Entgeisten 1,0189 Gramme,
nach dem „ 1,0250 „

Nach der Balling'schen Tabelle entspricht diesem letzteren specifischen Gewichte ein Extractgehalt von 6,244 Gewichtsprocenten. In einem Kubikcentimeter des entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Volumen verdünnten Bieres waren demnach $1,0250 \times 6,244 : 100 = 0,064001$ Gramm Extract enthalten. Dieselbe Menge war auch in einem Kubikcentimeter oder 1,0189 Grammen Bier; wie viel ist also in 100 Grammen Bier enthalten oder wie gross ist der Extract-Procentgehalt E? Offenbar ist

$$E = \frac{100 . (1,025 . 6,244) : 100}{1,0189} = \frac{1,0250 . 6,244}{1,0189}$$

oder gemäss der oben benutzten allgemeinen Bezeichnung:

$$E = \frac{\Sigma \text{ zugehörige Extractprocente}}{s}$$

Der Extract-Procentgehalt (E) ist also gleich dem specifischen Gewichte (Σ) der entgeisteten Flüssigkeit (von gleichem Volumen), multiplicirt mit dem diesem specifischen Gewichte zugehörigen Extractgehalt und alsdann dividirt durch das specifische Gewicht des Bieres (s).

2) Alkoholgehalt. Damit man die Ableitung des Alkoholgehaltes aus den beiden specifischen Gewichten übersehe, dürfte es am einfachsten sein, aus den Volumenverhältnissen zunächst mit Hülfe der Tabelle dasjenige specifische Gewicht abzuleiten, welches man erhalten haben würde, wenn man auf dasselbe Gewicht, statt, wie im Versuche, auf das anfängliche Volumen, verdünnt hätte, wodurch man offenbar ganz auf den Standpunkt des alten Verfahrens mit Hülfe der Waage gelangt wäre. Hätte man nach dem Entgeisten nicht auf das anfängliche Volumen, sondern auf das anfängliche Gewicht verdünnt, so würde man offenbar, wenn man immer noch den einzelnen Kubikcentimeter betrachtet, 1,0189 Gramme Extractlösung erhalten haben, darin aber dieselbe absolute Gewichtsmenge Extract sich vorfinden, wie sie sich beim Verdünnen auf dasselbe Volumen ergab, da beide Flüssigkeiten ja von derselben Menge Bier abstammen. Diese Extractmenge betrug nun nach dem Früheren 0,064001 Gramme. Der Gewichtsprocentgehalt dieser Lösung würde natürlich derselbe sein, welcher oben gefunden wurde, nämlich E oder in dem angeführten Beispiele $(100 . 0,064001) : 1,0189 = 6,281$, da man ja dieselbe Gewichtsmenge Extractlösung wie zuvor Bier betrachtet. Mit Zuhülfenahme der Balling'schen Tabelle findet man nun ferner, dass eine solche Extractlösung ein specifisches Gewicht von 1,0252 besitzt; diese Zahl ist also für obiges Beispiel das S der gegenwärtig gebräuchlichen Formel, d. h. das mit Hülfe der Tabelle gefundene specifische Gewicht zu E = 6,281. Wir haben also nun

s = spec. Gewicht des Bieres = 1,0189.
S = spec. Gewicht des entgeisteten und auf dasselbe Gewicht verdünnten Bieres = 1,0252.

Nachdem das spec. Gewicht S so gefunden ist, sind wir ganz auf die alte Methode zurückgebracht, indem man nur in die frühere Formel $A = \frac{P \text{ für } \frac{s}{S}}{S}$ den auf diesem Wege gefundenen Werth für S neben den in beiden Verfahren gleichen Werth für s einzusetzen hat, um zu dem gesuchten Alkoholgehalte zu gelangen. Es ist also in dem angeführten speciellen Falle

$$A = \frac{P \text{ für } \frac{1,0189}{1,0252}}{1,0252} = \frac{P \text{ für } 0,9939}{1,0252},$$

und, da nach der Fownes'schen Tabelle zu 0,9939 ein Alkohol-Procentgehalt von 3,47 gehört,

$$A = \frac{3,47}{1,0252} = 3,38 \text{ Gewichtsprocente Alkohol im Biere.}$$

Um den Alkoholgehalt des Bieres zu finden, ermittelt man also zunächst in der oben angegebenen Weise den procentischen Extractgehalt des Bieres. Zu der Zahl, welche denselben ausdrückt, sucht man in der Balling'schen Tabelle das zugehörige specifische Gewicht auf. Der so gefundene Werth ist das specifische Gewicht (S) des entgeisteten und auf dasselbe Gewicht verdünnt gedachten Bieres. Durch denselben ist das specifische Gewicht des Bieres (s) zu dividiren und für den erhaltenen Quotienten, denselben als specifisches Gewicht betrachtet, ist in der Fownes'schen Tabelle der zugehörige Alkoholgehalt (P) aufzusuchen. Der gefundene Werth wird nochmals durch das eben erwähnte, aus der Balling'schen Tabelle gefundene, dem Extract-Procentgehalte des Bieres zugehörige specifische Gewicht dividirt. Die so erhaltene Zahl drückt die Alkoholprocente des Bieres aus. Wie sich leicht ergibt, ist die eigentliche Rechnung bei dieser Methode nur sehr unbedeutend und jedenfalls viel kürzer als die Rechnungsweise in dem Balling'schen Verfahren und die darauf verwendete Mühe wird durch die wesentliche Vereinfachung der experimentalen Ausführung, gegenüber der früheren Methode, weitaus aufgewogen. Die Zusammenstellung des im vorliegenden Beispiele untersuchten Bieres gestaltet sich schliesslich in folgender Weise:

Extract	6,28
Alkohol	3,38
Wasser	90,34
	100,00

Apparate, die zur Ausführung der Bieranalyse nach dieser Methode geeignet sind, werden vom Mechaniker J. Greiner in München mit tragbaren Etuis in den Handel gebracht.

Nebenprodukte und Abfälle der Brauerei. Von den bei der Bierbereitung sich ergebenden Abfällen und Nebenprodukten stehen die Treber (Trester) oben an. 100 Th. Darrmalz liefern im Durchschnitt 133 Th. nasse Treber, welche auf den Darrungsgrad des Malzes zurückgebracht, 33 Th. betragen. Sie werden als Viehfutter verwendet. Ausser den Hülsen und dem Zellstoff der Gerste enthalten sie noch unzersetzte Gerste, Fett und Proteïnsubstanz, wovon ihr Werth abhängig ist. Treber aus einem Münchener Bräuhause, welche bei Bereitung von Sommerbier (nach dem Dickmaischverfahren) von zweizeiliger Gerste erhalten worden waren, hatten folgende Zusammensetzung:

	feucht	lufttrocken	bei 100° getrocknet
Wasser	74,71	7,28	—
Asche	1,06	3,87	4,18
Cellulose	3,06	11,22	12,10
Fett	1,70	6,23	6,72
stickstoffhaltige Nährstoffe .	6,26	22,89	24,71
stickstofffreie Nährstoffe . .	13,21	48,51	52,29
	100,00	100,00	100,00

Drei andere getrocknete Biertreber verschiedener Abkunft enthielten:

Wasser	12,61	6,26	9,66
Proteïn	21,19	21,69	19,60
Fett (Aetherextract)	6,76	8,06	9,73
Stickstoff freie Extractstoffe .	33,86	44,32	39,35
Holzfaser	17,12	15,00	17,62
Asche	8,46	4,67	4,64

Setzt man 1 Kilogrm. Fett und Proteïn mit 32,5 Pf. und 1 Kilogrm. Stickstoff freie Nährstoffe mit 6,5 Pf. in Rechnung, so besitzen 100 Kilogrm. Biertreber vorstehender Zusammensetzung einen Werth von 9,22 M.

Die Malzkeime oder Malzblüten, welche durchschnittlich in dem Verhältniss von 3 Proc. vom Gewicht des Darrmalzes abfallen, sind ein sehr concentrirtes und proteïnreiches Futtermaterial. Nach den Analysen von Scheven, Way und Lermer (von ungarischer Gerste) fanden sich darin:

	Scheven	Way	Lermer
Wasser	7,2	3,7	10,72
Asche	6,8	5,1	6,91
Cellulose	17,0	18,5	—
Proteïnsubstanzen	45,3	48,9	32,40
stickstofffreie Nährstoffe . . .	23,6	23,8	49,97

Das Kühlgeläger (vgl. S. 636), beträgt 3 Proc. von der erzeugten Würze. Das Glattwasser, eine sehr dünne Nachwürze, dient in Branntweinbrennereien als Kühl- und Verdünnungsmittel der Maische, sowie zur Essigfabrikation. Bei dem Dickmaischverfahren hat das Glattwasser noch 4 bis 8 Proc. Extract, bei dem Infusionsverfahren nur 2 bis 3 Proc. Der Obertaig (vgl. S. 629) ist theils Material für Branntweinbrennereien, theils dient er zur Brotbereitung. Die bei der Gährung der Bierwürze sich bildende Hefe wird wieder zur Biererzeugung, zum grösseren Theile aber in der Weissbäckerei, in der Hauswirthschaft, in der Branntweinbrennerei und in der Essigfabrikation verwendet.

Statistik[1]). Verbrauch steuerpflichtiger Materialien zur Biergewinnung im Reichssteuergebiet.

Etatsjahre	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen: Getreide: im Ganzen	Getreide: Hierunter geschrotenes Gerstenmalz	Malzsurrogate: im Ganzen	Malzsurrogate: Hierunter Reis	Malzsurrogate: Hierunter Zucker aller Art	Gesammt-Bier-Gewinnung	Unter 100 Hektol. der erzeugten Biermenge waren: obergähriges Bier	untergähriges Bier	Zu 1 Hektol. Bier aller Sorten wurden durchschnittlich neben einander verwendet: Getreide, Malz und Reis	Malzsurrogate
	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Kilogr.	Kilogr.
1877/78	4 157 193	4 006 108	25 946	5498	15 763	20 360 491	40	60	20,4	0,13
1878/79	4 156 896	4 006 421	21 702	3035	13 928	20 371 925	39	61	20,4	0,09
1879/80	4 074 484	3 928 764	18 168	2678	11 393	19 984 613	40	60	20,4	0,08
1880/81	4 307 944	4 154 597	21 387	3037	13 795	21 136 031	38	62	20,4	0,09
1881/82	4 300 995	4 156 045	22 823	3080	14 972	21 315 982	37	63	20,2	0,09
1882/83	4 469 280	4 328 286	22 611	3755	13 591	22 113 180	36	64	20,2	0,09

Bierproduktion in den verschiedenen Ländern des Continents und in Nordamerika.

		Bier-Produktion Hektol.	Bier-Verbrauch absolut Hektol.	a. d. Kopf Liter
Grossbritannien . .	1881	44 774 900	44 384 540	126,2
Deutsches Reich . .	1882/83	39 250 000	38 400 000	84,7
Oesterreich-Ungarn .	1881/82	12 191 400	11 876 560	30,9
Belgien	1882	9 281 700	9 347 570	166,0
Frankreich	1882	8 305 700	9 193 430	23,0
Russland	1882	7 200 000	7 206 000	8,8
Dänemark	1881/82	1 800 000	1 600 000	81,0
Niederlande . . .	1880	1 741 000	1 741 000	42,0
Schweden	1881/82	1 700 000	1 700 000	37,0
Schweiz	1881/82	1 073 000	1 012 100	35,5
Norwegen	1881/82	700 000	620 000	34,3
Italien	1881	127 400	180 000	0,6
Diese europäischen Staaten		128 145 100	127 261 200	—
Ver. Staaten v. Amerika 1882		19 867 860	19 902 000	—

Anm. In Oesterreich-Ungarn, England und Italien besteht die Würze- oder Gradsteuer, in Frankreich, Elsass-Lothringen und Baden besteht die Kesselsteuer, in Deutschland (ausser Baden) die Malzsteuer, in Belgien, Russland und Holland die Maischraumsteuer, in Nordamerika und Griechenland die Produktensteuer, in Norwegen die Gerstesteuer.

1) J. 1880. 801; 1882. 871; 1884. 1009.

Spiritusfabrikation.

Allgemeines. Die fabrikmässige Produktion von Alkohol (Spiritusfabrikation, Branntweinbrennerei) hat in den meisten Ländern eine verschiedene Grundlage und Bedeutung, andere Rohstoffe, andere Zwecke, anderes Steuerverfahren — Umstände, welche sämmtlich für die Richtung, in welcher die Alkoholerzeugung sich bewegt, von grosser Tragweite sind. Wird eine alkoholhaltige Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so gehen Alkohol und Wasser über, während die nicht flüchtigen Bestandtheile der Flüssigkeit in concentrirter Gestalt zurückbleiben. Die Destillation der alkoholhaltigen Flüssigkeit wird das Brennen, das Destillat, im Wesentlichen ein Gemisch von Wasser und 30 bis 50 Proc. Alkohol, Branntwein genannt. Alkoholreichere Destillate führen den Namen Weingeist oder Spiritus. Ehedem war der Zweck der Branntweinbrennereien die Bereitung von zum Genuss bestimmtem Branntwein; seitdem jedoch das Bier als Genussmittel den Branntwein immer mehr und mehr verdrängt und der Spiritus in den Gewerben zu den verschiedensten Zwecken, z. B. in der Parfümerie, Lackfirnissbereitung, als Brennspiritus, zum Ausziehen der Alkaloïde, in der Theerfarbenindustrie, zur Bereitung von Chloroform und Chloralhydrat, in der Rübenzuckerfabrikation (Elutionsverfahren), in der Herstellung von Knallquecksilber u. s. w. Anwendung findet, stellt man meist nicht mehr Branntwein, sondern sofort durch fabrikmässigen Betrieb das alkoholreichere Destillat, den Spiritus (Rohspiritus) dar, welcher für gewisse Anwendung raffinirt und in Sprit übergeführt wird.

Seitdem die Branntweinbrennerei als Spiritusfabrikation das Kleingewerbe zum Theil verlassen, hat sich die Maschinentechnik der Maisch- und Destillirapparate bemächtigt und unter Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften der Rohstoffe eines Gemisches von Alkohol- und Wasserdämpfen und des Umstandes, dass die Rückstände der Destillation als Viehfutter brauchbar sein müssen, Apparate construirt, welche in der kürzesten Zeit aus dem angewendeten Rohmaterial (Kartoffeln, Rüben, Cerealien u. s. w.) die grösstmöglichste Menge von starkem Alkohol liefern. Durch die Arbeiten von Märcker, Delbrück u. A. ist der Spiritusfabrikation die zu ihrem Gedeihen erforderliche wissenschaftliche Grundlage gegeben worden.

Der Alkohol und seine technisch wichtigen Eigenschaften. Der Alkohol (Aethylalkohol) C_2H_6O ist (in Form von absolutem Alkohol) eine farblose, dünnflüssige, aber sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,806 Eigengew. bei 0^0 und 0,789 bei 20^0, siedet bei $78,3^0$; da Wasser unter dem nämlichen Drucke bei 100^0 siedet, so kann man aus der Siedetemperatur einer alkoholischen Flüssigkeit ihren Alkoholgehalt ermitteln. Bei -90^0 wird er noch nicht fest. Zwischen 0^0 und $78,3^0$ (seinem Siedepunkte) dehnt sich der Alkohol um 0,0936 seines Volumens aus, während das Wasser sich zwischen diesen Temperaturgraden nur um 0,0278 seines Volumens ausdehnt. Da die Ausdehnung des Alkohols mithin $3^1/_3$mal grösser ist als die des Alkohols, so lassen sich diese Verhältnisse ebenfalls zur Alkoholometrie benutzen. Die Tension des Alkoholdampfes ist bei $78,3^0$ dem einer Atmosphäre gleich, während Wasserdampf erst bei 100^0 einen Atmosphärendruck ausübt; es lässt sich daher der Alkoholgehalt einer Flüssigkeit durch eine Quecksilbersäule messen, welche bei einer bestimmten Temperatur durch die aus der alkoholhaltigen Flüssigkeit entwickelten Dämpfe emporgehoben wird (Vaporimeter, Seite 600). Der Alkohol ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer Flamme, ohne dabei Russ abzuscheiden. Seine Verbrennungswärme entspricht 7183 Wärmeeinheiten (während Erdöl 11000 bis 12000 W.-E. entwickelt). Er zieht begierig Wasser an (darauf beruht seine Anwendung zur Conservirung von Nahrungsmitteln und anatomischen Präparaten) und mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss, dabei findet Volumenverminderung (Erhöhung der Dichte) und Freiwerden von Wärme statt. Beim Vermischen von

53,9 Volumen Alkohol mit
49,8 „ Wasser, ist das Volumen der Mischung
nicht 103,7, sondern 100 Volumen.

Hierbei scheint eine Verbindung des Alkohols mit dem Wasser nach molekularen Verhältnissen sich zu bilden, da obige Mischungsverhältnisse ziemlich genau der Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ entsprechen. Alkohol von grösserer Verdünnung mit Wasser wirkt nicht mehr wasserentziehend. Der Alkohol ist ein Lösungsmittel für Harze (hierauf gründet sich die Bereitung von gewissen Lackfirnissen, Kitten und pharmaceutischen Präparaten, in gewisser Hinsicht auch die Regeneration von alten Oelgemälden nach dem Verfahren von Pettenkofer), ätherische Oele (die Lösungen sind theils riechende Wasser, wie das Kölnische Wasser, theils Liqueure und Aquavite, theils Leuchtstoffe, wie eine Lösung von Terpentinöl in Alkohol) und Kohlensäuregas.

Durch die Einwirkung gewisser oxydirender Mittel geht der Alkohol erst in Aldehyd und dann in Essigsäure über (Schnellessigfabrikation). Er löst Kochsalz nicht auf. Durch die Einwirkung von den meisten Säuren findet eine Aetherification des Alkohols statt. Salzsäure bildet Chloräthyl. Einige organische Säuren, wie Buttersäure und Oxalsäure, ätherificiren direkt den Alkohol; die meisten anderen organischen Säuren bedürfen hierzu der Schwefelsäure oder Salzsäure. Der Alkohol ist das berauschende Princip aller geistigen Flüssigkeiten.

Die Rohmaterialien der Spiritusfabrikation.

Rohstoffe der Spiritusfabrikation. Der Alkohol ist, technologisch betrachtet, stets das Produkt der Alkoholgährung. Die Spiritusfabrikation zerfällt, insbesondere nach dem in Deutschland üblichen Verfahren:

1) in die Darstellung der Diastase (Malzbereitung),
2) in die Darstellung der zucker-(maltose oder dextrose-)haltigen Flüssigkeit,
3) in die Gährung derselben,
4) in die Abscheidung des Alkohols durch Destillation (mit Berücksichtigung der Nebenprodukte Schlempe, Fuselöl u. s. w.).

Es können mithin alle gegohrenen zuckerhaltigen Flüssigkeiten oder diejenigen Stoffe, welche durch Gährung Alkohol liefern, zur Spiritusfabrikation benutzt werden.

Alle diejenigen Stoffe, welche zur Erzeugung von Spiritus angewendet werden, enthalten bereits fertig gebildeten Alkohol oder Rohrzucker oder invertirten Zucker oder endlich Substanzen, welche entweder durch die Einwirkung von Diastase oder von verdünnten Säuren in Maltose und Dextrose übergehen können; Stoffe, z. B. Stärkemehl, Inulin, Lichenin, Pektinstoffe und unter gewissen Verhältnissen auch die Cellulose. Die Rohstoffe der Spiritusfabrikation lassen sich mithin in die folgenden drei Gruppen bringen:

1. Gruppe: Flüssigkeiten, welche die Gährung bereits durchgemacht haben und daher fertig gebildeten Alkohol enthalten, der nur durch Destillation abgeschieden zu werden braucht: Wein, Bier, Cider.

2. Gruppe: Feste oder flüssige Stoffe, welche Zucker, entweder Rohrzucker oder Maltose oder Dextrose und Levulose oder Milchzucker enthalten. Hierher gehören die Zuckerrüben, Mohrrüben, das Zuckerrohr, die Maisstengel, das chinesische Zuckerrohr (Sorghum), die Quecke, das Stein- und Kernobst (namentlich Zwetschen, Kirschen und Feigen), die Beeren (die Trauben, Vogelbeeren und Wachholderbeeren), Melonen und Kürbisse, die Cactusfrüchte, der Krapp, die Enzianwurzel, die Melasse der Rohr- und Rübenzuckerfabriken, die Trester der Wein- und Bierbereitung, der Honig und die Milch.

3. Gruppe: Alle Stoffe, welche weder Alkohol noch Zucker enthalten, deren Bestandtheile aber durch Diastase und durch Säuren in Maltose oder in Dextrose übergeführt werden können. Diese der Saccharifikation fähigen Bestandtheile sind das Stärkemehl, das Inulin, das Lichenin, unter gewissen Umständen auch das Dextrin und die Cellulose; sie finden sich in einer behufs ihrer Anwendung in der Spiritusbereitung hinlänglichen Menge in folgenden

a) Wurzeln und Knollen: Kartoffeln, Topinambur;

b) Cerealien: Roggen, Weizen, Gerste, Hafer, Mais, Reis;

c) Leguminosen und anderen Samen: Buchweizen, Hirse, Negerhirse, Erbsen, Linsen, Bohnen, Wicken, Lupinen, Kastanien, Rosskastanien, Eicheln;

d) cellulosehaltigen Substanzen: Holz (Sägespäne), Papier, Stroh, Heu, Blätter, Flechten und Moose.

In ferner Zukunft wird vielleicht eine

4. Gruppe aufgestellt werden müssen, welche alle Substanzen umfassen wird, die zur synthetischen Darstellung von Alkohol, von sogenanntem Mineralspiritus, dienen können. Berthelot wies 1855 die Bildung von Alkohol aus Aethylen und Wasser ($C_2H_4 + H_2O = C_2H_6O$) nach. Oelbildendes Gas wird bei anhaltendem Zusammenschütteln mit concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Aetherschwefelsäure absorbirt, aus der Flüssigkeit kann durch Verdünnung mit Wasser und Destillation sofort wässeriger Alkohol gewonnen werden. Da Aethylen C_2H_4 aus Acetylen C_2H_2 und Wasserstoff sich bildet und das Acetylen durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht, so ist die künstliche Darstellung des Aethylalkohols aus seinen Elementen erreichbar. Vor der Hand ist jedoch diese synthetische Bildung des Alkohols lediglich von theoretischem Interesse.

Allgemeines. Zum Verständniss der in der deutschen Spirituserzeugung üblichen Arbeiten seien nachstehende allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt.

Zur Ueberführung des Stärkemehls der Rohstoffe (Kartoffeln, Cerealien) in eine gährungsfähige Zuckerart, in Maltose, benutzt man im Brennereiprocess die Diastase (S. 617). Die Malzbereitung für Brennereizwecke (Brennmalz) unterscheidet sich principiell nicht von der Herstellung des Braumalzes (S. 624) und doch sind gewisse Verschiedenheiten in der Malzfabrikation durch die verschiedenartige Anwendung des Malzes bedingt. Für die Zwecke des Brennens handelt es sich bei der Malzbereitung in erster Linie darum, ein Produkt zu erhalten, welches möglichst viel Stärke zu spalten und in Maltose und Dextrine überzuführen vermag. Es ist daher die Aufgabe des Brennmalzherstellers, die grösste Menge von Diastase in der keimenden Gerste zu erzeugen und zur Wirksamkeit zu bringen. Bei der Bereitung des Braumalzes ist zwar die Bildung der Diastase auch wichtig, jedoch nicht von der Bedeutung wie bei der Herstellung des Brennmalzes, weil in der Brauerei nicht wie in der Brennerei möglichst grosse Mengen von Stärke in Maltose und Dextrin gespalten werden sollen, sondern einzig und allein jene Menge, welche schon in dem Getreide, bez. im Malz selbst enthalten ist. Das Braumalz muss neben der Diastase noch gewisse Mengen von Stoffen enthalten, welche in Folge der beim Darren stattfindenden Einwirkung von Wärme sich bilden, wobei sicher ein Theil der Diastase unwirksam wird.

Chemismus der Saccharifikation. Wie S. 587 bereits erörtert, bilden sich bei der Spaltung von Stärke durch die Einwirkung von Diastase bei Temperaturen unter 75° Maltose und Dextrin. Dieser Vorgang wird die Verzuckerung (oder Saccharifikation) genannt. Durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke (siehe S. 584) bei höherer Temperatur entsteht neben Dextrin wesentlich Dextrose (auch geringe Mengen von Maltose); durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung der Schwefelsäure geht auch ein grosser Theil, aber keineswegs alles Dextrin in Dextrose über. Das Dextrin, welches bei der Einwirkung der Diastase als Spaltungsprodukt der Stärke auftritt, ist in der Zeitspanne, welche in der Praxis der Brennerei für die Alkoholgährung eingehalten wird, als direkt unvergährbar zu betrachten, und doch wird es in eine gährungsfähige Zuckerart während der Gährung übergeführt und zwar, wie aus den Versuchen Delbrück's und Märcker's hervorgeht, durch die Nachwirkung der von dem Saccharifikationsprocesse noch vorhandenen Diastase. Ist daher durch die Hefe die gährungsfähige Maltose verbraucht, so verwandelt die aktiv gebliebene Diastase das Dextrin in Maltose. Für die Erschöpfung des gährungsfähigen Materials ist es mithin unerlässlich, der Maische noch Diastase für die Alkoholgährung zu erhalten. Die nachwirkende Kraft der Diastase wird gestört durch zu hohe Temperatur und durch in der gährenden Maische vorhandene Milchsäure.

Der Maischprocess. Der in der Brennerei stattfindende Maischprocess wurde in früherer Zeit (und zum Theil auch gegenwärtig noch) in derselben Weise ausgeführt wie in der Brauerei. Ein grosser Bottich aus Holz und Eisen nimmt die zerkleinerten Materialien (Malz, Kartoffeln oder Cerealien) und die nöthige Menge von Wasser auf,

die durch Rührapparate (Maischmaschinen) innig mit einander gemischt werden. Durch eingeführten Dampf lässt sich die Temperatur beliebig erhöhen. Die modernen Maischverfahren beziehen sich allerdings meist nur auf Kartoffeln und Mais, doch werden sie neuerdings auch bei Roggen angewendet, sodass ihre Beschreibung hier am Platze ist. Das dem neuen Verfahren zu Grunde liegende Princip ist die Anwendung von gespannten Dämpfen, das in verschiedenen Richtungen durch Hollefreund, Bohm und Henze ausgebildet worden ist [1]).

Alle diese neuern Maischverfahren streben eine Vereinfachung der Arbeiten des Brennereibetriebes, wie auch eine bessere Ausnutzung der Maischmaterialien an und zwar suchen dieselben (wie die Apparate von Hollefreund und Bohm) in erster Linie Vollkommenheit und Sicherheit in der Ausführung oder (wie die Apparate von Henze u. A.) Vereinfachung in der Arbeit des Saccharifikationsprocesses. Der Apparat von Hollefreund besteht aus einem liegenden cylindrischen Gefässe von dampfkesselähnlichem Ansehen und muss für einen Gährraum von 4000 Litern eine Fassung von 6000 Litern besitzen. Durch ein Mannloch werden die Kartoffeln (auf obigen Maischraum etwa 3000 Kilogrm.) in den Apparat gebracht und nach dem Verschliessen der Oeffnung durch direkten Dampf erhitzt, bis die Temperatur in dem Apparat auf 137 bis 143° gestiegen ist, welche einer Spannung von 2 bis $2^1/_2$ Atmosphären entspricht. Hierauf wird ein Rührwerk, welches aus spiralförmig um eine Welle stehenden Messern besteht, in Umdrehung versetzt und durch dasselbe die bei hohem Drucke gedämpften Kartoffeln zerkleinert. Nach Beendigung dieser Operation wird durch Oeffnen eines Ventils der Dampf abgeblasen und damit ein Sinken der Temperatur auf ungefähr 106° bewirkt, eine Temperatur, welche aber noch in dem nun zuzusetzenden Malze die Diastase zerstören würde. Es ist daher eine künstliche Abkühlung erforderlich. In dem Hollefreund'schen Apparate benutzt man das Princip der Kälteerzeugung durch Verdampfen. Sobald der Druck in dem Maischkessel bis zu 1 Atmosphäre sich erniedrigt hat, schliesst man das Ventil und setzt eine mit dem Apparate in Verbindung stehende Luftpumpe in Betrieb, wodurch der Inhalt des Maischkessels zum Sieden und zum Verdampfen von Wasser gebracht wird. Durch eine kräftige Luftpumpe ist man im Stande in 15 Minuten die Temperatur von 106° auf die Maischtemperatur von 65° zu erniedrigen. Die nun eingetretene Luftverdünnung wird dazu verwendet, um das mit Wasser angerührte gequetschte Malz in den Apparat einzusaugen und hierdurch die Verzuckerung in äusserst kurzer Zeit zu bewirken (Dingl. polyt. Journ. 231. 165).

Der Apparat von Bohm besteht wie der vorstehend beschriebene Apparat aus einem kesselartigen Gefässe, in welchem das Dämpfen der Kartoffeln bewirkt wird. Der Apparat arbeitet aber ohne Luftpumpe und bewirkt das Kühlen der heissen Maische durch eine Verbindung von Rühr- und Kühlvorrichtung. Das Rührwerk besteht aus flachen cylindrischen Gefässen von Eisenblech, die 4 Centim. im Lichten hoch sind und an ihren Flächen messerartige Vorsprünge tragen, um die Kartoffeln durch die Umdrehungen des Rührwerkes besser zu zerreiben oder zu zerschleifen. Die Blechcylinder sind auf einer hohlen Axe derart angebracht, dass das Kühlwasser durch die Cylinder gehen und durch die ein Doppelrohr vorstellende hohle Axe wieder austreten kann. Von aussen wird die Kühlung des Apparates durch Aufspritzen von kaltem Wasser befördert. Nach dem Abkühlen bis zur Maischtemperatur wird das mit Wasser angerührte Malz in den Apparat eingeführt. Nach beendigter Verzuckerung wird durch fortgesetzte Bewegung von kaltem Wasser in dem Rührwerke die Maische bis zur passenden Gährungstemperatur abgekühlt und endlich direkt in die Gährbottiche abgelassen.

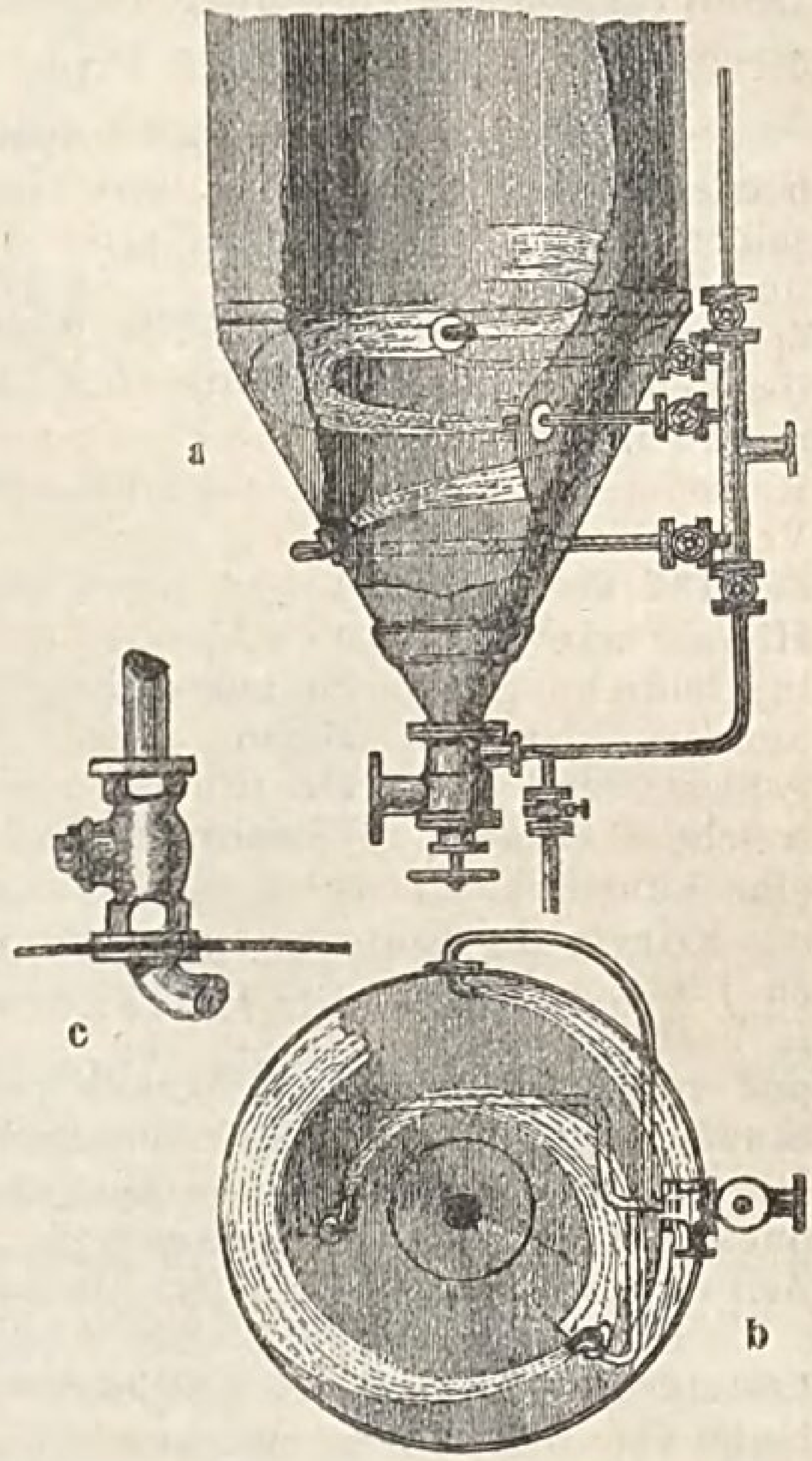
Beide Apparate erfordern ziemlich grosse Maschinenkraft. Es war daher ein weiterer Fortschritt, dass H. Henze im J. 1873 zuerst den Gedanken aussprach, zur Zerkleinerung der Kartoffeln seien derartige Rührvorrichtungen gar nicht erforderlich. Der Henze'sche Dämpfer ist ein aus starkem Kesselblech hergestellter stehender Cylinder, welcher unten conisch verjüngt und mit Manometer und Sicherheitsventil versehen ist. Derselbe wird durch das im Deckel angebrachte Mannloch mit Kartoffeln gefüllt, dann wird durch Rohre Dampf zugeführt, von denen eines unter dem Deckel, die anderen im conischen Theile münden, bis bei geöffnetem Sicherheitsventil alle Luft entfernt ist, worauf man 2 bis 3 At. Dampfdruck gibt. Nach der Dämpfung wird das untere Ventil geöffnet, so dass die Kartoffeln herausgedrückt und dadurch fein zerstäubt werden. Die so ohne mechanischen Kraftaufwand völlig zerkleinerten Kartoffeln gelangen nun in einen Vormaischbottich mit Wasserkühlung, treffen hier mit dem erforderlichen Malz zusammen, werden dadurch sofort verflüssigt und können daher leicht gemaischt werden. Besonders empfehlenswerth ist die in Biesdorf eingeführte Dampfeinströmung, um eine drehende

1) Vgl. J. 1880. 663; 1881. 805; 1882. 875 u. 880; 1883. 934; 1884. 1013.

Bewegung der Masse zu erzeugen. Damit sich der Dampf schraubenförmig nach oben bewegt, sind die Einströmungsrohre *c*, wie Fig. 292 zeigt, nach oben gerichtet.

Die Beobachtung, dass der „Henze“ bei Anwendung gesunder Maischmaterialien vortreffliche Ergebnisse liefere, dagegen kranke Kartoffeln nicht aufzuschliessen vermöge, hat Ellenberger veranlasst, in dem Vormaischbottich einen Zerkleinerungsapparat, im Wesentlichen von der Einrichtung der Stoffmühle der Papierfabriken, anzubringen, welche die aus dem Dämpfer in den Bottich gelangende Masse weiter zerkleinert. Da hierzu wieder Maschinenkraft erforderlich ist, so setzt man meist in das Ausblaserohr des Dämpfers eine Zerkleinerungsvorrichtung.

Fig. 292.



Nach Versuchen von Märcker und Delbrück über die Wirkung der neueren Dampfapparate schwimmt das Stärkemehl der frischen Kartoffel als Zellinhalt in einer wässerigen Flüssigkeit, wie der 400fach vergrösserte Querschnitt Fig. 293 einer Kartoffel zeigt. Die aus Pectin ähnlichen Stoffen bestehende Intercellularsubstanz, welche die einzelnen Zellen verbindet, ist im kalten Wasser unlöslich, wird beim Kochen schwer, beim Erhitzen unter Hochdruck leicht in lösliche Stoffe übergeführt. Fig. 294 zeigt die Zellen einer bei 3 Atmosphären Druck gedämpften Kartoffel; die Stärkemehlkörner sind vollständig gequollen, die Intercellularsubstanz ist vollkommen gelöst, die Zellen hängen noch an einander, werden aber beim Quetschen durch Walzen leicht von einander gerissen, wenn auch nicht alle gesprengt. — Wenn auch schon in dieser Form die Stärke der Einwirkung der Diastase viel leichter zugänglich ist als ohne Anwendung von Druck, so ist doch die Zerkleinerung eine ungleich

Fig. 293.

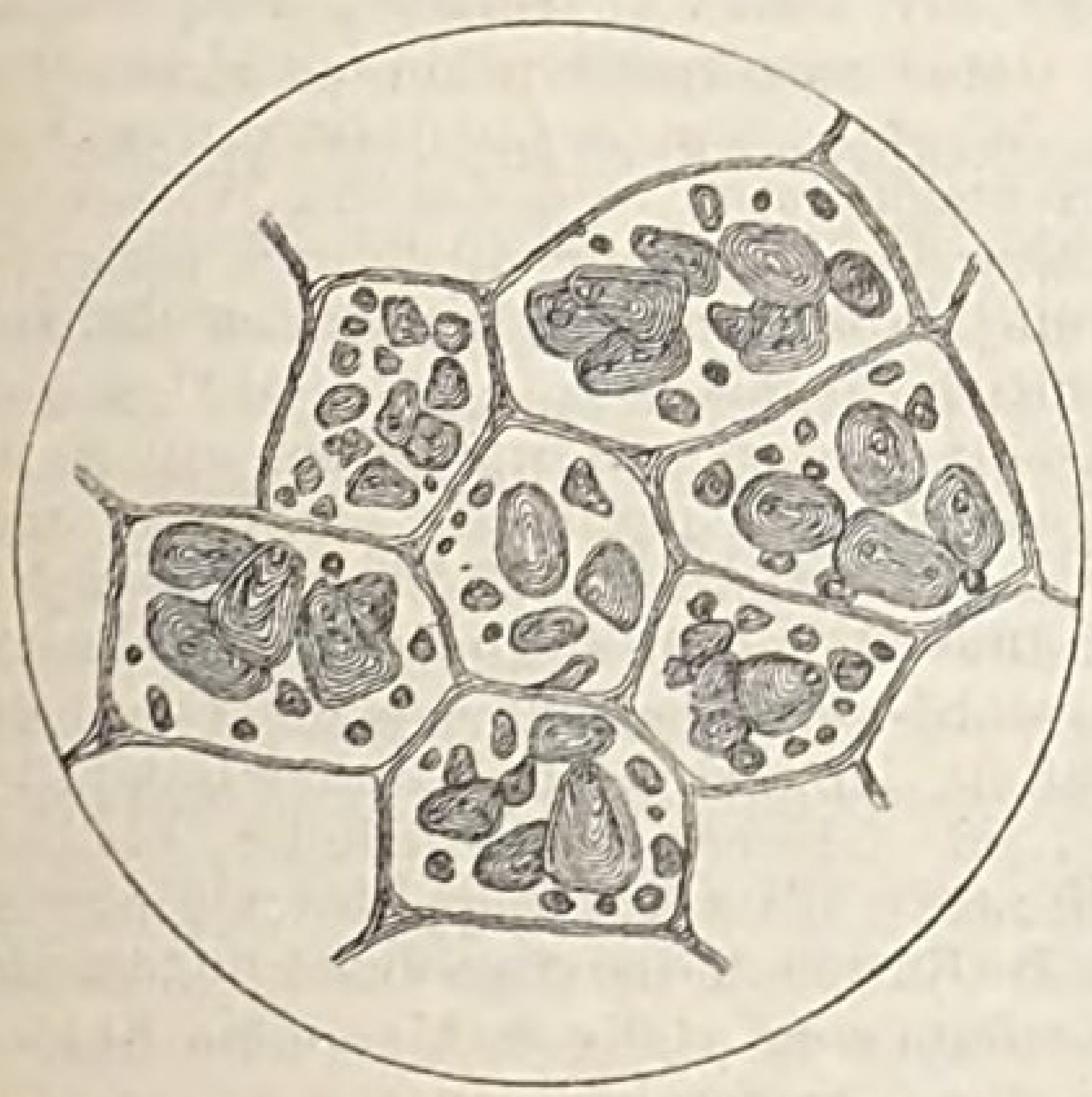
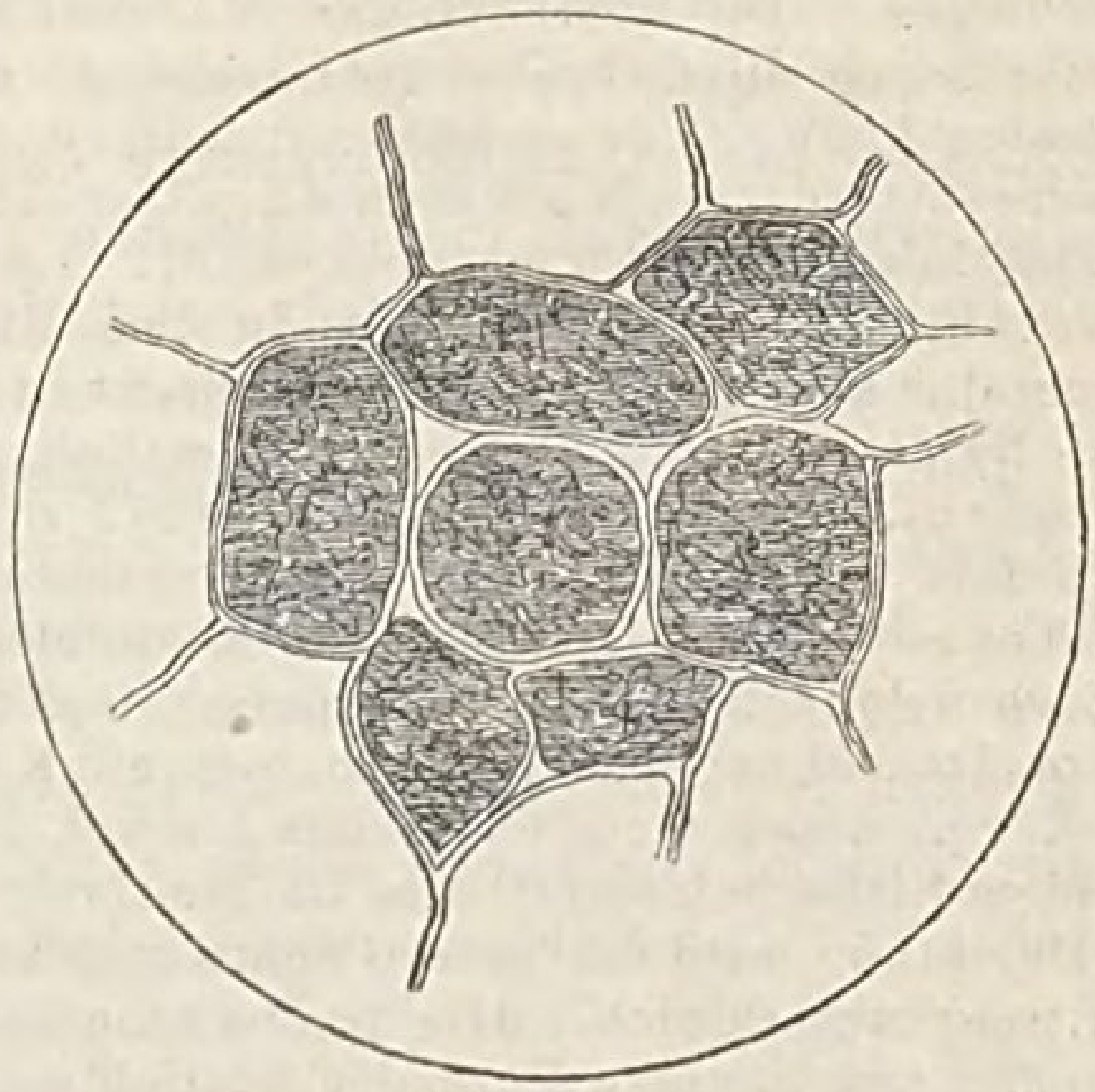


Fig. 294.



vollkommenere, wenn während des Dämpfens mechanische Hilfsmittel angewendot werden. Besonders wichtig sind die Versuche über die Aufschliessung des Stärkemehles der Maischmaterialien nach den verschiedenen Verfahren. Zunächst ergaben 15 Einzelversuche in 6 verschiedenen Brennereien, dass nach dem alten Verfahren bei Anwendung

guter Kartoffeln bei guter Aufschliessung bis zu 5, bei mittlerer 7,5 und bei schlechter bis zu 10 Proc. der Gesammtstärke unaufgeschlossen bleiben. Nach dem Hollefreund'schen Verfahren blieben bei 18 Versuchen in 5 verschiedenen Brennereien von normalen Kartoffeln 2,7 bis 4,1, im Mittel 3,3 Proc. der Gesammtstärke unaufgeschlossen, bei trockenfaulen Kartoffeln 6,1 bis 8,3, im Mittel 7,1. Nach Bohm wurden unter Anwendung gesunder Kartoffeln 3,5 bis 4,5, im Mittel 3,9 und nach Henze 3,1 bis 6,0, im Mittel 4,6 Proc. der Gesammtstärke nicht aufgeschlossen. Mit dem Apparat von Ellenberger blieben unaufgeschlossen von guten Kartoffeln 2,73, von trockenfaulen 3,33 Proc. der Gesammtstärke. Da eine Nachaufschliessung während der Gährung nicht stattfindet, sondern die Stärkemengen, welche beim Vormaischprocess nicht aufgeschlossen wurden, für die Alkoholgewinnung verloren sind, so ergibt sich eine Ersparniss bei Ausübung der neuen Verfahren gegen das alte Verfahren bei:

	gutem	mittlerem	schlechtem
	Betrieb des alten Verfahrens		
Hollefreund . . .	1,7	4,2	6,7 Proc.
Bohm	1,1	3,6	6,1
Henze	0,4	2,9	5,4
Ellenberger . . .	3,2	5,7	8,2

An unvergohrener Stärke ergaben sich für das alte Verfahren im Mittel 18,7 Proc. Stärke, für Hollefreund 6,9, für Bohm 7,2 und für Henze 7,0 Proc. Der Ellenberger'sche Apparat gab 4,6 bis 6,6 Proc. unvergohrene Stärke. Unter Reinlichkeitsziffer der Gährung versteht nun Märcker die Zahl, welche ausdrückt, wie viel Procente des der Gährung anheimgefallenen Materials wirklich in der Richtung der reinen alkoholischen Gährung zersetzt wurden. Die Differenz gegen 100 ergibt die Mengen, welche eine anderweitige Zersetzung erfuhren. Hierbei ist angenommen, dass die Zersetzung nach der Gleichung $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_6O + 2CO_2$ verläuft. 1 Kilogrm. Stärkemehl würde nach dieser Gleichung 71,7 Literproc. Alkohol geben müssen, welches dem Reinlichkeitscoëfficienten von 100 entsprechen würde. Erhielt man von 1 Kilogrm. vergohrenem Stärkemehles nur 60 Literproc. Alkohol, so würde die Reinlichkeitsziffer der Gährung 83,7 gewesen sein. Die Reinlichkeitsziffer der Gährung wird dadurch erniedrigt, dass Hefe unter Sauerstoffaufnahme einen Theil des Zuckers direkt zu Kohlensäure oxydirt, dass während der Gährung Alkohol verdunstet, dass die Hefe einen gewissen Theil Zucker für sich in Anspruch nimmt, sowie durch Nebengährungen. Bedeutend (5 bis 6 Proc.) können die Verluste durch Milchsäuregährung werden. Der Verlust durch Essigsäuregährung betrug in zwei Versuchen 2,25 und 3,16 Proc. der Alkoholausbeute. Man erhielt als Reinlichkeitsziffer für das alte Verfahren 79,7 für Hollefreund 78,9, für Bohm 84,1 und für Henze 77,8, so dass also 20 Proc. des Gährungsmaterials in anderer Richtung als zu Alkohol zersetzt wurde. Jedenfalls sind die Verluste, welche durch Nebengährungen, Oxydation von Zucker und durch direkte Alkoholverdunstung entstehen, sehr bedeutend und grösser als alle übrigen Verluste in der Spiritusfabrikation. Zur Verminderung derselben müsste zunächst die Säurebildung möglichst eingeschränkt werden, was vielleicht durch Reinzüchtung von Hefe und durch Luftabschluss erreichbar ist. Auch Versuche über die Grösse der Verdunstung wären wünschenswerth.

1 Kilogrm. Stärkemehl gibt theoretisch 71,7 Literproc. Alkohol; da jedoch nach Pasteur nur 94 Proc. dieser Menge in Rechnung gezogen werden können, so ergeben sich als erreichbarer Maximalertrag nur 67,4 Literproc. für 1 Kilogrm. Stärke. Versuche gaben aber im Mittel nur 45,3 Proc. für das alte Verfahren, 48,4 für Henze,

50,5 für Hollefreund und 53,8 für Bohm, so dass die neueren Verfahren etwa 10 Proc. mehr liefern als das alte.

Von 100 Thln. gährungsfähigem Material gehen demnach bei der Spiritusfabrikation verloren:

	Altes Verf.	Hollefreund	Bohm	Henze
Durch mangelhafte Aufschliessung	7,5	3,3	3,9	4,6
Es bleiben unvergohren	11,5	6,9	7,2	7,0
	19,0	10,2	11,1	11,6
Es vergähren somit	81,0	89,8	88,9	88,4
Hiervon gehen durch Nebengährungen, Verdunstung u. s. w. verloren	16,4	18,9	14,1	19,6
Gesammtverlust	35,4	29,1	25,2	31,2

A. *Darstellung der weingaren Maische.*

Weingare Maische aus Cerealien.

a) Cerealienbranntwein (Kornbranntwein) wird aus Weizen, Roggen, und Gerstenmalz dargestellt. Meist nimmt man Gemenge von Roggen mit Weizen- oder Gerstenmalz oder Weizen gemengt mit Gerstenmalz. Auf 1 Th. Malz rechnet man 2 bis 3 Th. ungemalztes Getreide. Entweder bereitet man wie in England eine wirkliche Würze, indem man, wie in der Bierbrauerei, malzt, taigt und maischt und dann die Würze zieht, oder man lässt die ganze Maische nebst den Trebern gähren. Letzteres Verfahren ist in Deutschland gebräuchlich und wird auch bei nachstehender Beschreibung zu Grunde gelegt werden.

Das rohe sowie das gemalzte Getreide werden vor der Verarbeitung geschroten; da es sich in der Spiritusfabrikation nicht um die Darstellung einer klaren Würze handelt, sondern darum, dass die Zuckerbildung eine vollständige ist, so ist es erforderlich, dass das Schrot möglichst fein sei. Bei Verwendung des Henze'schen Dämpfers wird das Getreide vorher nicht geschroten. Das Eintaigen ist wesentlich dem Einmaischen der Brauer gleich, mit dem Unterschiede jedoch, dass der Brenner die möglichst vollständige Ueberführung des Stärkemehls in Maltose beabsichtigt, während der Brauer einen Theil der Stärke nur in Dextrin überführt. Die vollständige Verzuckerung, ferner die vollständige Umwandelung der Maltose in Alkohol während der Gährung, sind nur bei einer gewissen Verdünnung der Maische möglich. Da in den meisten deutschen Ländern nicht das fertige Produkt, der Alkohol, sondern der Maischraum versteuert wird, so liegt es in dem Interesse des Brenners, seinen Maischraum möglichst auszunutzen und mit höchst concentrirter Maische zu arbeiten. Ehemals rechnete man auf 1 Th. Schrot im Mittel 8 Th. Wasser, es fand vollständige Verzuckerung und vollständige Vergährung statt und die Trennung des Alkohols durch Abdestilliren konnte aus einer so dünnen Maische mit Leichtigkeit geschehen. Diesen Vortheilen stellte sich der Nachtheil grösserer Geräthschaften und eines grösseren Brennstoffverbrauches entgegen. Dazu kam noch die Besteuerung des grösseren Maischraumes. Man wurde so nach und nach veranlasst, von 8 Th. Wasser auf 6, 5, ja bis auf 3,75 herabzugehen und erhielt in Folge einer vollständigeren Vergährung mit wenig Kosten eine grössere Alkoholausbeute als früher. In neuerer Zeit zieht man das Verhältniss von 1 : 4,5 vor. Bei einem Verhältniss von 1 : 3,75 bleiben schon Stärkemehl und Dextrin in der Schlempe zurück. Nachdem die Verzuckerung vollendet ist, muss die Temperatur der Maische so schnell als möglich auf die zum Hefengeben und zum Einleiten der Gährung geeignete Temperatur herabgebracht werden. Das Kühlen geschieht theils durch Abkühlung auf Kühlschiffen, genau so wie in der Bierbrauerei, theils durch Vorrichtungen (Kühlapparate), welche die Verdunstung befördern, theils auch durch Kühlen mit kaltem Wasser oder mit Eis. Die Temperatur, bis zu welcher gekühlt werden muss, richtet sich nach der Temperatur des Gährraums, ferner nach der Dauer der Gährung; wendet man dreitägige Gährung an, so braucht man begreiflicherweise eine etwas höhere Temperatur als bei viertägiger Gährung. Nachdem die Maische bis zur erforderlichen Temperatur, im Durchschnitt bis auf 23°, abgekühlt worden ist, bringt man sie in den Gährbottich. Diese sind meist aus Holz, doch wendet man auch solche aus Stein an. Erstere verdienen den Vorzug, da sie weniger schnell die Wärme ableiten. Aus dem nämlichen Grunde zieht man grössere Bottiche bis 4 Kubikmeter Inhalt den kleineren vor. Man benutzt entweder Bierhefe (Oberhefe oder Unterhefe) im flüssigen Zustande, oder Presshefe, wie sie durch Abpressen der Bierhefe oder der bei der Gährung der Branntweinmaische

sich bildenden Hefe gewonnen wird. Letztere wird vor ihrer Anwendung in warmem Wasser zertheilt. Von der flüssigen Bierhefe rechnet man auf 1000 Liter Maische 8 bis 10 Liter, auf 3000 Liter Maische reicht man mit 15 bis 20 Liter Hefe. Von der Presshefe verwendet man auf 1000 Liter Maische 1/2 Kilogrm., auf 3000 Liter 1 Kilogrm. Da man Bier- und Presshefe nicht immer von der erforderlichen Qualität und zu billigem Preise haben kann, so pflegt man in den grösseren Brennereien künstliche Hefe zu bereiten. Das Zugeben der Hefe zu der gekühlten Maische geschieht auf ähnliche Weise wie das Anstellen der Bierwürze. Nach 3 bis 5 Stunden tritt die Gährung ein, wobei sich die Temperatur auf 30 bis 32° erhöht. Sowie die Kohlensäureentwickelung aufhört, sinken die schwereren Theile unter und machen den flüssigen Platz. Diese Erscheinung tritt am vierten Tage ein und gilt als Zeichen der Beendigung des Gährungsprocesses. Sowie die Maische weingar oder reif ist, muss sofort zur Abscheidung des Alkohols geschritten werden.

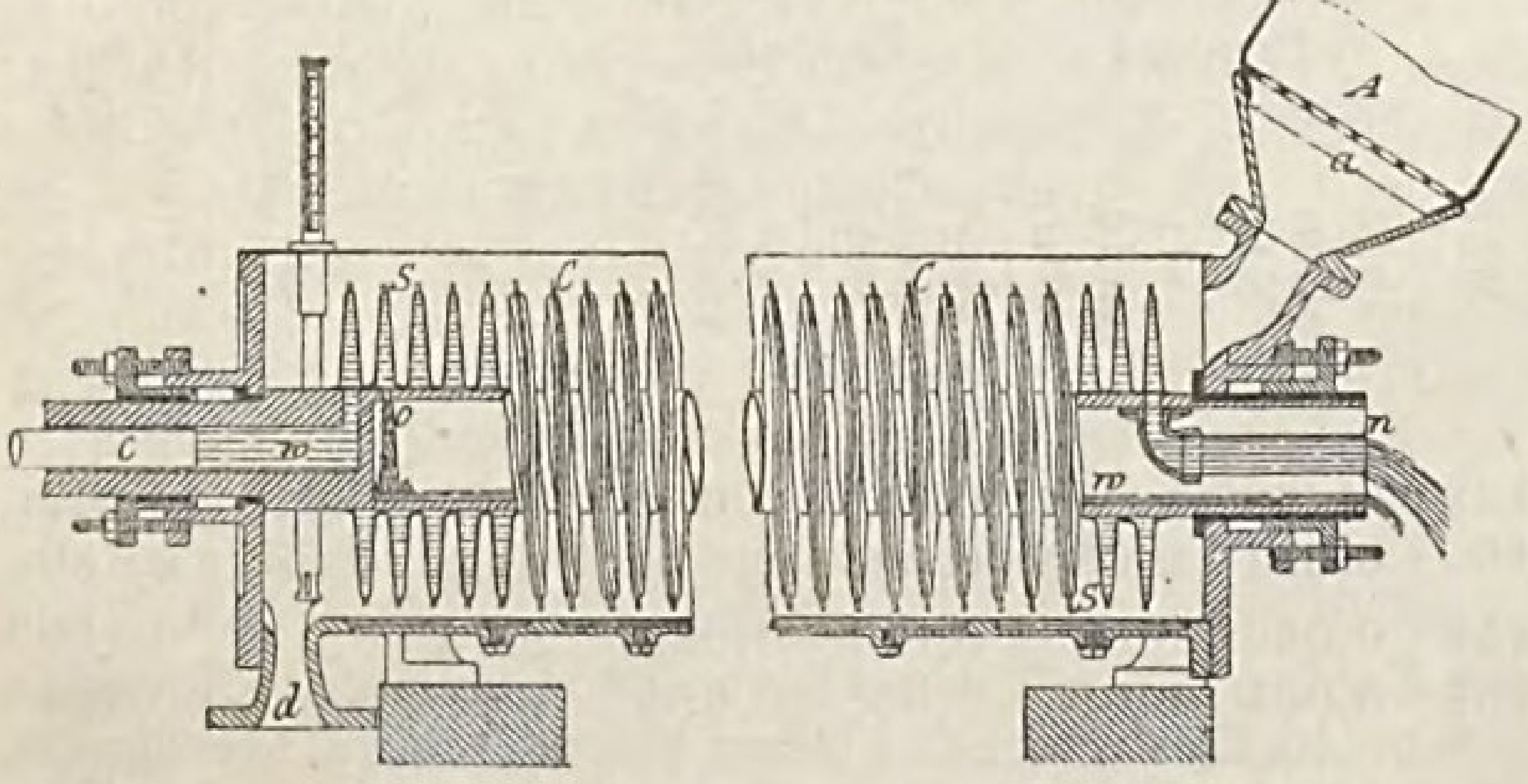
Maische aus Kartoffeln.

b) Die Kartoffeln enthalten ebenso wie die Cerealien nur das in Maltose überführbare Stärkemehl, nicht aber auch den Umbilder, die Diastase. Dieser Stoff wird auch nicht in den Kartoffeln durch das Keimen erzeugt. Damit daher die Stärke der Kartoffeln in Zucker übergehe, muss man entweder bei der Verarbeitung der Kartoffeln Malz zugeben, oder die vorbereiteten Kartoffeln mit verdünnter Schwefelsäure behandeln. Bei der Malzmaische spaltet sich das Stärkemehl vorzugsweise in Maltose und Dextrin, bei der wohl nirgend angewendeten Säuremaische ist die sich bildende Zuckerart wesentlich Dextrose.

Bevor man die Kartoffeln dämpft oder kocht, reinigt man dieselben in der Regel von der anhängenden Erde. Nach dem Waschen schreitet man zum Kochen der Kartoffeln, ohne sie vorher von der Schale zu befreien. Früher kochte man die Kartoffeln mit Wasser, gegenwärtig allgemein mit Dampf. Sobald die Kartoffeln gargekocht sind, schafft man sie aus dem Bottich auf den Rumpf, der sie nach den zum Zerkleinern dienenden Apparaten führt. Die zerkleinerten Kartoffeln werden auf ähnliche Weise wie das rohe Getreide unter Zusatz von Malz gemaischt. Man zieht das Gerstenmalz, weil es am kräftigsten und vortheilhaftesten wirkt, allen übrigen Malzarten vor, doch wendet man nicht selten Roggenmalz mit Gerstenmalz gemischt an. Das Grünmalz wirkt kräftiger als das Luftmalz und bedingt eine grössere Alkoholausbeute. Das Verhältniss des Malzschrotes zu den Kartoffeln wird verschieden angegeben, doch wird 3 bis 5 Proc. Gerste (als Malz) auf 100 Th. Kartoffeln genügen. 100 Th. Kartoffeln (mit etwa 20 Proc. Stärkemehl) geben im Durchschnitt 17,3 Th. wasserfreien Extract in die Maischwürze, 5 Th. Gerstenmalz geben 3 Th. wasserfreien Extract; die Spiritusausbeute ist daher auf diese beiden Materialien zu vertheilen. Bei dem Dickmaischen der Kartoffeln geht man etwas weiter als beim Maischen des Getreides, nämlich bis zu einem Verhältnisse der Trockensubstanz zum Wasser, wie 1 : 4,5, 1 : 4, selbst 1 : 3. Es ist klar, dass der grosse Wassergehalt der Kartoffeln (72 bis 75 Proc.) bei diesem Verhältnisse in Abzug gebracht wurde.

Während früher die Kühlung der Maische auf Kühlschiffen vorgenommen wurde, verwendet man in den besser eingerichteten Brennereien Maischapparate mit Wasserkühlung oder auch besondere Kühler (vgl. J. 1882. 810; 1884. 1018). Bei dem Maischkühlapparate von Hentschel wird z. B. die durch Fülltrichter *A* (Fig. 295) mit dem Roste *a* in den Kühltrog *C* einfallende Maische von der sich drehenden Spirale *S* erfasst und der Ausgangsöffnung *d* zugeführt. Das Kühlwasser tritt durch das Rohr *c* in die Hohlwelle *w*, aus dieser in die kupferne Spirale *S* und fliesst bei *n* wieder ab.

Fig. 295.



Um auch die Wandungen des Troges für eine möglichst vollkommene Kühlung nutzbar zu machen, ist der Trog doppelwandig hergestellt und wird durch den so gebildeten Hohlraum frisches Kühlwasser geleitet. Ein kleinerer Theil bei *o* austretenden Kühl-

wassers bewirkt schliesslich auch noch eine innere Kühlung der Hohlwelle *w*, so dass auf diese Weise eine dreifache Kühlung der Maische erzielt wird. Die Wasser führende Spirale *S* ist aus einzelnen kupfernen Scheiben hergestellt, welche, tellerförmig rechts- und linksseitig vertieft, inmitten mit einem aufrechtstehenden Rande für deren Befestigung auf der Hohlwelle versehen sind und an ihrem Umfange einen flachen Rand tragen, welcher zur Verbindung von je einer rechts- und linksseitig vertieften Scheibe dient. Da die Scheiben nur theilweise eintauchen, so wird die Kühlung auch durch Verdunstung des mit den Scheiben gehobenen Wassers bewirkt.

Das Zugeben der Hefe zu der gekühlten Maische in den Gährbottichen geschieht auf dieselbe Weise wie bei der Maische aus Cerealien. Als Gährmittel wendet man auch hier Oberhefe an. Auf 100 Kilogrm. rechnet man 1 bis 2 Liter breiiger Hefe oder $^3/_4$ bis 1 Kilogrm. Presshefe. Für Dickmaische von einer Concentration von 18 bis 20° Saccharometer hat sich eine Temperatur von 15° als die günstigste erwiesen. In der Kartoffelmaische befindet sich neben Malz- und Getreidehülsen auch fein zertheilter Zellstoff; diese Substanzen werden während der Gährung auf die Oberfläche gehoben und bilden daselbst eine Decke, deren Ansehen und Verhalten einen Schluss auf den Verlauf der Gährung zu ziehen gestattet. Die regelmässige Gährung tritt nach 4 bis 6 Stunden nach dem Hefegeben ein und verläuft innerhalb einer der zugesetzten Hefenmenge und der Temperatur entsprechenden Zeit. Die Gährung geht ruhig, nicht stürmisch vor sich, die Decke wälzt sich durcheinander, indem dieselbe in einer Art rollender Bewegung an einer Seite niedersinkt, an der anderen Seite sich aus der Maische wieder emporhebt (Gährung mit wälzender Decke). Zuweilen bläht sich die Decke ähnlich dem gährenden Brotteig auf und steigt, bis das Kohlensäuregas entweicht, worauf dieselbe wieder zusammensinkt. Unregelmässige Gährungsarten sind dagegen die Gährung unter der Decke, die Gährung mit durchbrochener Decke und die Gährung ohne Decke; bei der Gährung unter der Decke bleibt die Decke während der Gährung unbeweglich liegen und der Gährungserfolg ist gewöhnlich ein mangelhafter; der Grund davon ist in einem fehlerhaften Maischprocess und unvollkommener Verzuckerung, in der Benutzung einer zu schwachen Hefenmenge oder endlich einer zu niederen Temperatur der Maische und des Gährraumes zu suchen. Wenn während der Gährung die Decke durchbrochen wird und der Schaum über die Decke emportritt, die Decke aber ziemlich ruhig liegt, so ist die Gährung kräftiger, als wenn sie unter der Decke erfolgt, das Resultat ist dennoch nicht befriedigend. Wenn endlich die Gährung ohne Decke verläuft, so ist dies ein Beweis einer zu schwachen Gährung, indem die Kohlensäureentwickelung nicht kräftig genug vor sich geht, um die Treber an der Oberfläche der Maische halten zu können. Bei normalem Verlaufe der Gährung ist die Maische nach 60 bis 70 Stunden weingar und zur Destillation reif. Neuerdings hat man einen geringen Milchsäurezusatz in der Brennerei zur Beschleunigung der Einleitung wie des Verlaufs des Gährungsprocesses vorgeschlagen.

Versuche über die Veränderungen der stickstoffhaltigen Verbindungen während der Gährung ergaben nach Behrend:

Maische	Gesammtstickstoff der Maische Proc.	Davon löslich		Amidartige Stickstoffverbind.				Nichtamidart. Verbindungen		Stickstoff als Eiweiss in der Maische
				Im Filtrat Procent		In der Maische Procent				
		Procent des Filtrates	Procent der Maische	abgespalten als NH_3	als Amidosäure	abgespalten als NH_3	als Amidosäure	im Filtrat	in der Maische	
I süss	0,263	0,137	0,133	0,062	0,060	0,060	0,058	0,015	0,015	0,145
I vergohren	0,261	0,108	0,105	0,027	0,050	0,026	0,049	0,031	0,030	0,186
II süss	0,292	0,156	0,152	0,069	0,068	0,067	0,066	0,019	0,019	0,159
II vergohren	0,310	0,110	0,107	0,034	0,055	0,033	0,054	0,021	0,020	0,223

In der süssen Maische war demnach kaum die Hälfte des Gesammtstickstoffes als Eiweissstickstoff vorhanden und der im Filtrat vorhandene Stickstoff fast nur als amidartige Verbindungen. Durch die Gährung wird ein Theil des gelösten Stickstoffes unlöslich, indem er zur Neubildung der Hefe verwendet wurde. Nur der in amidartigen Verbindungen im Filtrat vorhandene Stickstoff hat sich durch die Gährung vermindert, während der Gehalt des Filtrates an

in Form von Peptonen vorhandenem Stickstoff gleich geblieben oder sich vergrössert hat. Besonders bemerkenswerth ist aber, dass während in der süssen Maische der Stickstoff der amidartigen Verbindungen fast genau zur Hälfte in Form von Amidosäuren, zur anderen Hälfte in Form von abgespaltenem Ammoniak besteht, in der vergohrenen Maische dagegen fast $^2/_3$ des gesammten Amidstickstoffes als Amidosäuren vorhanden war.

Spiritus aus Mais und aus Reis. c) Gegenwärtig stellt man grosse Mengen von Spiritus aus Mais (so in Ungarn, in Italien und hier und da auch in Deutschland) und versuchsweise auch aus Reis dar[1]).

Maische aus Rüben. d) Bei der Anwendung von solchen Vegetabilien zur Spiritusfabrikation, in welchen der alkoholbildende Stoff bereits als Rohrzucker oder als Dextrose vorhanden ist, erspart man den Zuckerbildungs- oder Maischprocess und kann sofort zur Einleitung der Gährung schreiten, sobald die zuckerhaltigen Zellen aufgeschlossen worden sind und der Zucker, wenn nöthig nach der Inversion, in eine passende Lösung gebracht wurde. Unter den zuckerhaltigen Stoffen, welche als Spiritusmaterialien Beachtung verdienen, stehen die Zuckerrüben oben an. Die Gewinnung des Saftes ist, so einfach wie sie scheint, doch ausserordentlich schwierig, da die zerriebenen Rüben ungeachtet ihres Saftreichthums einen sehr consistenten Brei bilden, indem die 4 Proc. Marksubstanz (Cellulose oder Pektose) hinreichen, um die 96 Proc. Saft aufgesogen zurückzuhalten. Diese schwammige Beschaffenheit des Rübenbreies steht nun der Verwandelung der ganzen Rüben in eine hinreichend concentrirte Maische im Wege und es hat sich bis jetzt noch kein Mittel gefunden, eine Verflüssigung des Breies herbeizuführen. Könnte man den Rübenbrei zur vollständigen Vergährung bringen, so würden 100 Kilogrm. desselben gegen 6 Liter Alkohol liefern, eine Ausbeute, die selbst bei sehr niedrigen Spirituspreisen eine Verarbeitung der Rübe auf Spiritus gestatten würde. Da eine vollständige Vergährung des Rübenbreies nicht ausführbar ist, so lag es nahe, nur den Saft der Rüben zu verarbeiten und zwar diesen wie bei der Rübenzuckerfabrikation durch Pressen oder durch Maceriren zu gewinnen.

Spiritus aus den Abfällen der Zuckerfabrikation. e) Auf den Antillen sowie in Ostindien werden die Abfälle der Zuckerfabrikation wie Zuckerschaum, Melasse u. dergl. in Gährung übergeführt und die gegohrene Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Der durch Destillation der mit Wasser verdünnten und gegohrenen Rohrzuckermelasse erhaltene Branntwein führt in den englischen Colonien den Namen Rum (Rhum, Taffia) und auf Madagascar und Isle de France den Namen Guildive. Die bei der Destillation zuerst übergehenden Theile enthalten das eigenthümliche Aroma des Rums. Durch Gährung und Destillation des Rohrzuckerschaumes erhält man einen brenzlichen, scharf sauren Branntwein, der gewöhnlich den schwarzen Arbeitern gegeben und Negerrum genannt wird. In England und Deutschland fabrizirt man viel ordinären Rum, indem man die verdünnte Melasse der Zuckerraffinerien mit Hefe hinstellt und nach 3 bis 4 Tagen die gegohrene Flüssigkeit destillirt. Das dem Rum eigenthümliche Aroma rührt von einer kleinen Menge Ester flüchtiger fetter Säuren; wohl Pelargonsäureester her.

aus Rübenmelasse. f) Die in der Rübenzuckerfabrikation auftretende Rübenmelasse ist ebenfalls ein wichtiges Rohmaterial der Spiritusbereitung. Zu dem Ende verdünnt man die Rübenmelasse mit etwa 3 Th. Wasser. Zuweilen verdünnt man die Melasse mit Schlempe. Da in Folge der Anwendung von Aetzkalk oder von Elutions-Calciumsaccharat bei der Scheidung des Rübensaftes die Rübenmelasse eine mehr oder minder ausgesprochene alkalische Reaction besitzt, die jedoch nicht vom Kalk, sondern von kohlensauren Alkalien herrührt, welche durch die Einwirkung des Kalkes auf die Alkalisalze des Rübensaftes sich bildeten, so wird die Alkalinität der Melasse durch Zusatz einer Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) aufgehoben. Es liegt auf der Hand, dass die Anwendung einer Mineralsäure den Werth der Alkalisalze in der Asche die Melasserückstände beeinträchtigt, da die zugesetzte Schwefelsäure zum Theil als Sulfat in der Asche erscheint, wodurch die Ausbeute als Kaliumcarbonat verringert wird. Bei Anwendung von Salzsäure treten diese Uebelstände noch greller hervor, da die Salzsäure fast vollständig in dem Ascherückstand als Chlorkalium sich wiederfindet, während, wenn man mit Schwefelsäure die Alkalinität der Melasse aufhebt, ein Theil dieser Säure vor dem Einäschern als Gyps abgeschieden, ein anderer Theil davon nach Analogie des Leblanc-Processes als unlösliches Schwefelcalcium in den Auslaugerückständen bleibt. Es ist sogar mehr als wahrscheinlich, dass man nach Einäschern der Rückstände durch einen mässigen Kalkzusatz die Nachtheile des Schwefelsäurezusatzes wird ausgleichen können.

Die der Alkalinität beraubte verdünnte Melasse wird angewärmt, oder auch bis zum Sieden erhitzt. Letztere Arbeit, welche nach der landläufigen Ansicht die Ueberführung der nicht gährungsfähigen Saccharose der Melasse in invertirten Zucker bewirken soll, scheint angesichts

1) Vgl. J. 1880. 676; 1881. 806; 1883. 959; 1884. 1020.

der Arbeiten von Märcker u. A., nach welchen die Hefe selbst ein invertirendes Element enthält, überflüssig. Der Säurezusatz soll wohl hauptsächlich den leicht eintretenden Nebengährungen (Milchsäure-, Mannit- und andere Gährung) vorbeugen. Die Gährung wird möglichst schnell eingeleitet und dabei am zweckmässigsten Darrmalz- oder Schrothefe verwendet, damit die zugegebene Hefe sich fortpflanzen und vermehren kann. Die Vergährung der Maische, mit 12° B. angestellt, verläuft höchstens bis auf 4° B., wenn man die Spindelprobe in der entgeisteten Maische vornimmt. Flüchtige Fettsäuren erschweren nach Märcker die Gährung. Der Beginn der gährungshemmenden Kraft und der vollständigen Hemmung der Gährung stellte sich aber bei einem Procentgehalt der Gährungsflüssigkeiten folgendermaassen:

	Beginnende Hemmung	Völlige Hemmung
Essigsäure . . .	0,50 Proc.	1,00 Proc.
Ameisensäure . .	0,20	0,30
Propionsäure . .	0,15	0,30
Valeriansäure . .	0,10	0,15
Buttersäure . . .	0,05	0,10
Capronsäure . . .	—	0,05

Die Schwergährigkeit konnte bei einer anderen Melasse auf den hohen Gehalt an Salpetrigsäure zurückgeführt werden. Für beide konnte die Schwergährigkeit dadurch beseitigt werden, dass bei der Neutralisation jeder Säureüberschuss vermieden, oder aber dieser Säureüberschuss durch zugesetzte Schlämmkreide neutralisirt wurde, da die obigen Säuren nur im freien Zustande antiseptisch wirken (vgl. J. 1880. 691). Der anfänglich widerliche Geruch des Rübenbranntweins (das Rübenfuselöl besteht aus kleinen Mengen Propylalkohol, dann Butyl- und Amylalkohol, Pelargonsäure, Caprylsäure, Oenanth-, Capron- und Valeriansäure) verliert sich grösstentheils durch längeres Lagern. Der in der Blase nach dem Abdestilliren des Spiritus verbleibende Rückstand wird auf Schlempekohle oder nach Vincent's Verfahren auf Kalisalze, Chlormethyl und Ammoniak verarbeitet (S. 162). Durch die Einführung der Melasseentzuckerung (S. 575) ist die Melassebrennerei zurückgegangen.

Spiritus aus Wein und Weintrestern.

g) Die Destillation von Spiritus aus Wein ist besonders in Frankreich, aber auch in Spanien und Portugal zu Hause — neuerdings aber auf jährlich 15000 Hektoliter zurückgegangen (J. 1884. 1040). Die Güte des aus Wein destillirten Branntweins ist von dem Reifgrade der Trauben, von der grösseren oder geringeren Sorgfalt bei der Gährung und Destillation, von der mehr oder minder innigeren Mischung der flüchtigen Bestandtheile des Weines mit dem Alkohol, von dem Alter des Weines und von der Art desselben abhängig. Der frisch destillirte Branntwein ist farblos und bleibt auch ohne Farbe, wenn man ihn sofort auf Flaschen füllt. Da man ihn aber in Fässern aus Eichenholz aufzubewahren pflegt, so löst er eine kleine Menge von Farb- und Extractivstoffen daraus auf und nimmt eine gelbliche Färbung an. Die besten Sorten von Weinbranntwein werden im Charentedepartement destillirt; sie führen sämmtlich im Handel den Namen Cognac und zeichnen sich durch seine eigenthümliche und gewürzhafte Milde aus, die man bis jetzt vergeblich nachzuahmen gesucht hat. Auch aus den Weintrestern und dem Weingeläger destillirt man Branntwein (Tresterbranntwein und Drusenbranntwein). Die bei der Destillation des Spiritus aus Wein verbleibende Schlempe *(vinasse)* enthält grosse Mengen von Glycerin und lässt sich zur Fabrikation desselben verwenden.

B. *Destillation der weingaren Maische.*

Destillation der Maische.

Die weingare Maische (Kartoffelmaische) ist ein Gemenge von nichtflüchtigen und flüchtigen Stoffen. Zu den ersteren gehören Fasern, Malzhülsen, anorganische Salze, Proteïnsubstanzen, Peptone, etwas Fett, unzersetzte und zersetzte Hefe, Bernsteinsäure, Milchsäure, Glycerin u. s. w., zu den flüchtigen der Alkohol, die Fuselöle, das Wasser und kleine Mengen von Essigsäure. Die durch die Gährung entstandenen flüchtigen Maischbestandtheile werden von den nicht flüchtigen durch Destillation getrennt, indem man die flüchtigen Bestandtheile in Dämpfe verwandelt und diese Dämpfe durch Abkühlung wieder verflüssigt. Wenn man die weingare Maische bis zum Sieden erhitzt, so bilden sich Dämpfe, welche wesentlich aus Alkohol und Wasser bestehen; die durch die Abkühlung dieser Dämpfe erhaltene Flüssigkeit ist demnach ein Gemisch von Wasser und Alkohol.

Wasser siedet bei + 100° bei 760 Millimeter Barometerstand, Alkohol bei + 78,3°. Da nun der Siedepunkt des Wassers um 21,7° höher liegt als der des Alkohols, so könnte man glauben, dass, wenn die gare Maische bis auf etwa 80° erhitzt wird, nur der Alkohol übergehen werde, das Wasser dagegen zurückbleiben würde. Dies ist bekanntlich nicht der Fall und der Siedepunkt eines Gemenges von Wasser und Alkohol ist unter allen Umständen sogleich vom Anfange des Erhitzens an höher als der von reinem Alkohol und die sich bildenden Dämpfe sind stets ein Gemenge von Alkohol- und Wasserdämpfen. Der Grund hiervon liegt theils in der Anziehung des Alkohols zum Wasser, theils auch in der Verdunstung; erstere hält den Alkohol zurück und verhindert denselben, bei der Siedetemperatur des Alkohols (bei 78,3°) in Gestalt von Alkoholdampf zu entweichen. Ist durch Erhitzen der Siedepunkt des Gemisches von Alkohol und Wasser erreicht, es sei derselbe 90°, so wird von dem Alkohol der grösste Theil dampfförmig sich entwickeln, weil dessen Siedepunkt der niedrigere ist; von dem Wasser wird dagegen nur so viel verdunsten, als wenn durch bis auf 90° erhitztes Wasser ein Luftstrom geleitet würde, denn die sich entwickelnden Alkoholdämpfe verhalten sich genau so wie ein Luftstrom und nehmen während ihres Durchganges durch das Gemisch von Alkohol und Wasser eine von der Temperatur abhängige Menge Wasserdampf auf. Da die aus einer Flüssigkeit entweichende Dampfmenge im direkten Verhältnisse steht zu der Temperatur der Flüssigkeit, so wird die Menge der Wasserdämpfe in dem Dampfgemisch in dem Verhältniss zunehmen, je höher der Siedepunkt des Gemisches steigt, bis endlich, wenn der Siedepunkt des Wassers (= 100°) erreicht ist, in den sich entwickelnden Dämpfen keine Spur von Alkohol sich mehr befindet. Bei Beginn der Destillation bestehen daher die Dämpfe aus viel Alkohol und sehr wenig Wasser, später aus mehr Wasser, endlich nur aus Wasser. Man kann daher nie ohne weiteres durch blosse Destillation den Alkohol von den übrigen flüchtigen Maischbestandtheilen trennen. Unterbricht man die Destillation dagegen zur gehörigen Zeit, so hat man in dem Destillat allen Alkohol, nebst einem kleinen Theile Wasser, während die Destillationsrückstände (Phlegma) keinen Alkohol mehr enthalten. Das aus Alkohol und Wasser bestehende Destillat heisst Lutter, (Läuter, Lauer); unterwirft man dasselbe einer nochmaligen Destillation oder Rectifikation, so wird das Destillat alkoholreicher, bis es endlich durch wiederholtes Rectificiren oder Weinen einen gewissen Alkoholgehalt erlangt hat, der durch Destillation nicht mehr erhöht werden kann. Die letzten Antheile Wasser werden von dem Alkohol so hartnäckig zurückgehalten, dass deren Entfernung durch Destillation nicht ausführbar ist, wohl aber erreicht werden kann, wenn man zu dem wasserhaltigen Alkohol eine Substanz setzt, die zum Wasser mehr Verwandtschaft, als letzteres zum Alkohol hat. Solche Stoffe sind z. B. der Aetzkalk, das geschmolzene Chlorcalcium u. s. w.; sie geben bei der Digestion und nachfolgenden Destillation (sogenannten) absoluten Alkohol, durch Rectifikation kann man den Alkohol nicht stärker als 95procentig darstellen. Der nach dem Abtreiben des Alkohols bleibende Rückstand heisst Schlempe.

Destillirapparate. Ein Destillirapparat[1]), wie er zur Spiritusgewinnung Anwendung findet, besteht in seiner einfachsten Form aus vier Theilen, nämlich der Destillirblase, dem Helm, dem Kühlapparate und der Vorlage zur Aufnahme des Destillates.

Die Blase oder der Destillirkessel (auch Brennkessel, Brennblase) ist gewöhnlich aus Kupferblech, seltener aus Eisenblech angefertigt und hat in der Regel die Gestalt eines flachen Kessels, der aber bis auf eine obere runde Oeffnung von 36 bis 72 Centim. Durchmesser geschlossen ist. Die Oeffnung ist mit einem mehrere Centimeter hohen, starken Halse versehen. Der Boden ist entweder eben oder in der Mitte nach oben aufgebogen. Zum Ablassen der Schlempe ist unmittelbar über dem Boden ein mit Hahn versehenes Abflussrohr angebracht. Auf dem Obertheile der Blase befindet sich seitlich noch ein Ansatzrohr zum Füllen der Blase mit Maische. Der Helm oder Hut führt die entwickelten Dämpfe aus der Blase in den Condensationsapparat. Obgleich hierzu ein einfaches Rohr schon genügend wäre, zieht man es bei einfachen Destillirapparaten vor, den Helm gross und weit zu machen, um nicht nur die Maischtheilchen, die das Destillat verunreinigen würden, abzuscheiden, sondern auch ein alkoholreicheres Produkt zu erhalten, indem in Folge der grösseren Oberfläche die Dämpfe eine Abkühlung erleiden, welche die Fortführung der zuerst condensirten Wasserdämpfe verhindert. Grössere Helme haben endlich auch den Vortheil, dass sie Steigraum für die beim Erhitzen sich ausdehnende Maische gewähren. Da das Volumen der Dämpfe während der Abkühlung sich verringert, so würde die Gestalt eines Kegels die beste Helmform sein. — Die Kühlapparate haben die Bestimmung, die durch den Helm zugeführten Dämpfe nicht blos möglichst vollständig in eine tropfbare Flüssigkeit zu verwandeln, sondern auch so weit abzukühlen, dass davon nichts verdunstet; sie dürfen den Dämpfen keinen unnöthigen Spielraum gestatten, weil sonst während der Destillation

1) J. 1880. 697; 1881. 818; 1882. 890; 1883. 945; 1884. 1029.

atmosphärische Luft eindringt, die sich mit Alkoholdämpfen gemengt und dadurch beim Austritt oder Wechsel einen Alkoholverlust nach sich zieht; sie müssen endlich auch einfach und dauerhaft construirt sein und eine leichte und vollständige Reinigung zulassen. Die Kühlapparate sind Leitungen aus Zinn oder Kupfer (seltener Blei), welche von aussen durch Wasser oder wie bei den besseren Destillirapparaten durch Maische abgekühlt werden.

Verbesserte Destillirapparate. Die Destillirapparate, mit deren Hülfe man sofort durch eine einmalige Destillation starken Alkohol erhalten kann, haben, so verschieden wie auch ihre Construction sein möge, das mit einander gemein, dass die gemischten Alkohol- und Wasserdämpfe auf ihrem Wege von der Blase bis zum Kühlapparate ununterbrochen an Alkohol reicher werden, bis sie endlich, auf die Stärke von Alkohol gebracht, in den Kühlapparat zur Verdichtung kommen.

Diese Anreicherung wird auf zweierlei Weise bewirkt, nämlich

1) dadurch, dass das Dampfgemisch wiederholt durch alkoholische Flüssigkeiten streicht, die durch Verdichtung der anfangs einströmenden Dämpfe entstanden sind; später, wenn die Temperatur in Folge fortgesetzten Einströmens von Dämpfen sich steigert, findet eine neue Destillation statt, wobei die Dämpfe weit alkoholreicher sind, als bei der ersten Destillation (Princip der Rectifikation);

2) dass die Dämpfe wiederholt der Einwirkung der kühleren Wände und Metalloberflächen des Apparates ausgesetzt werden; durch eine derartige regulirte Abkühlung ist man im Stande, das Dampfgemisch zu zerlegen, so dass der alkoholreichere Theil dampfförmig bleibt, während die Wasserdämpfe sich verdichten (Princip der Dephlegmation).

Früher war man genöthigt, wenn man starken Spiritus darstellen wollte, das Destillat wiederholten Destillationen zu unterwerfen, welche Geld und Zeit kosteten. Gegenwärtig finden diese Rectifikationen in dem Apparate selbst statt und dadurch, dass man das Dampfgemisch zerlegt, ist man im Stande, durch eine einmalige Destillation Spiritus von beliebiger Stärke darzustellen.

An den meisten der neueren Destillirapparate lassen sich folgende Theile unterscheiden:

1) die Blase oder der Kessel, in welchem sich die zu destillirende weingare Maische befindet;

2) zwei Kühlapparate, deren einer als Rectifikator dient; der andere vervollständigt die Condensation des fertigen Produktes;

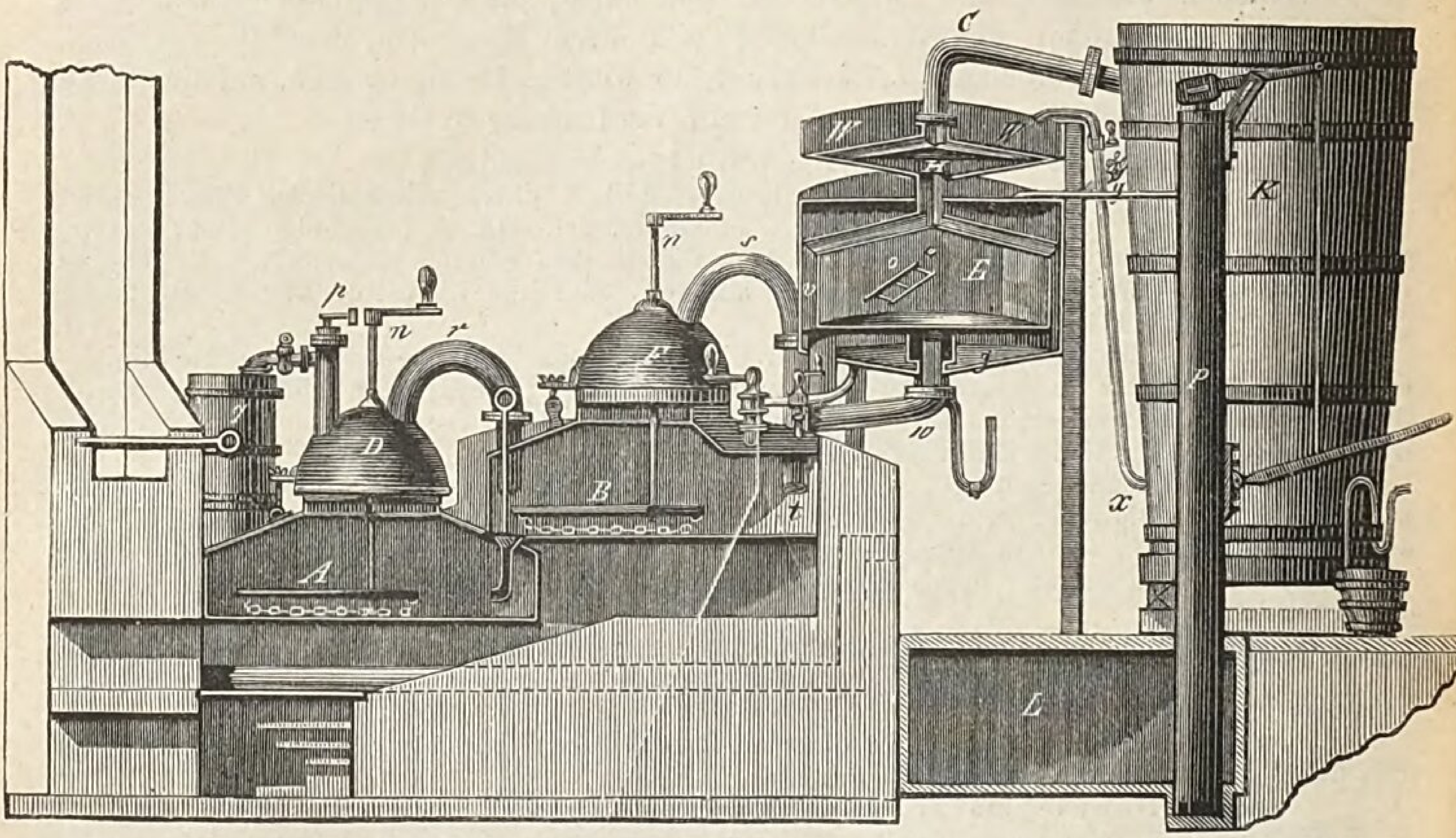
3) ein Dephlegmator, in welchem das Dampfgemisch (Lutterdampf) zerlegt wird in einen Theil, der viel wässeriger ist und sich verdichtet, während ein anderer viel alkoholreicherer Theil dampfförmig bleibt. Letzterer gelangt in den Kühlapparat, ersterer fliesst zur Blase zurück.

Von den in Deutschland üblichen Destillirapparaten, bei welchen die zu destillirende Substanz weingare Kartoffelmaische ist, seien in Folgendem die Apparate von Pistorius, Gall, Schwarz und Siemens beschrieben.

Apparat von Pistorius. In Deutschland war Pistorius der Erste, welcher zwei Brennblasen anstatt einer anwendete und mit den Blasen auf sehr zweckmässige Weise Rectifikatoren und Dephlegmatoren verband. Wenn man von einem normal construirten Apparat verlangt, dass man mit seiner Hülfe nicht nur allen Alkohol aus der Maische, sondern denselben auch möglichst rein und concentrirt und zwar mit dem geringsten Aufwand von Zeit, Arbeitslohn und Brennstoff erhalte, so muss man anerkennen, dass der Apparat von Pistorius viel leistet. Es wird ihm deshalb in Norddeutschland (weit weniger in Süddeutschland, wo mehr der Gall'sche Apparat eingeführt ist) meist der Vorzug vor anderen Brennapparaten gegeben, zu deren Construction der Pistorius'sche Apparat in vielen Fällen der Ausgangspunkt war. *A* und *B* (Fig. 296 S. 660) stellen die beiden Blasen vor. *A* ist die eigentliche Blase, welche sich entweder unmittelbar über einer Feuerung befindet oder weit zweckmässiger durch Dampf, welcher durch ein mit einem Dampfkessel verbundenes Rohr einströmt, erhitzt wird. Die zweite Blase *B* steht etwas höher hinter der ersten und wird, wenn nicht Dampfheizung stattfindet, von der Flamme der unter der ersten Blase angebrachten Feuerung mitgeheizt. Auf der Brennblase *A* ist der grosse Helm *D* mittels Schrauben befestigt. *p* ist ein aus dem Helm hervorragendes Rohr und mit einem nach Innen sich öffnenden Sicherheitsventil versehen, durch welches Luft eintreten kann, sobald gegen Ende der Destillation durch Condensation der Dämpfe ein luftleerer Raum entstehen sollte. Mit diesem Rohre *p* steht ein kleiner Kühlapparat *q* in Verbindung, der durch einen Hahn abgeschlossen werden kann und dazu dient, die Beendigung der Operation anzugeben. In beiden Blasen sind Rührvorrichtungen *m* und *n*, oben mit einer Kurbel versehene eiserne Stangen, an deren Ende eine Querstange befestigt ist, an welcher sich eine Kette befindet,

die auf dem Boden der Blase aufliegt und bei der Kurbeldrehung eine schleifende Bewegung erhält. Diese Rührvorrichtungen sollen nicht nur die Maische gegen das Anbrennen schützen, sondern auch die letzten Reste des Blaseninhaltes nach der Ausflussöffnung hinschieben. Das Rohr x führt die Lutterdämpfe in die zweite Blase, die Maischblase, in welche dasselbe weit hinabreicht. Das aus dem Helm F der Maischblase abgehende Rohr s führt die Dämpfe nach dem Maischvorwärmer, welcher in zwei Abtheilungen getheilt ist, die obere E enthält die

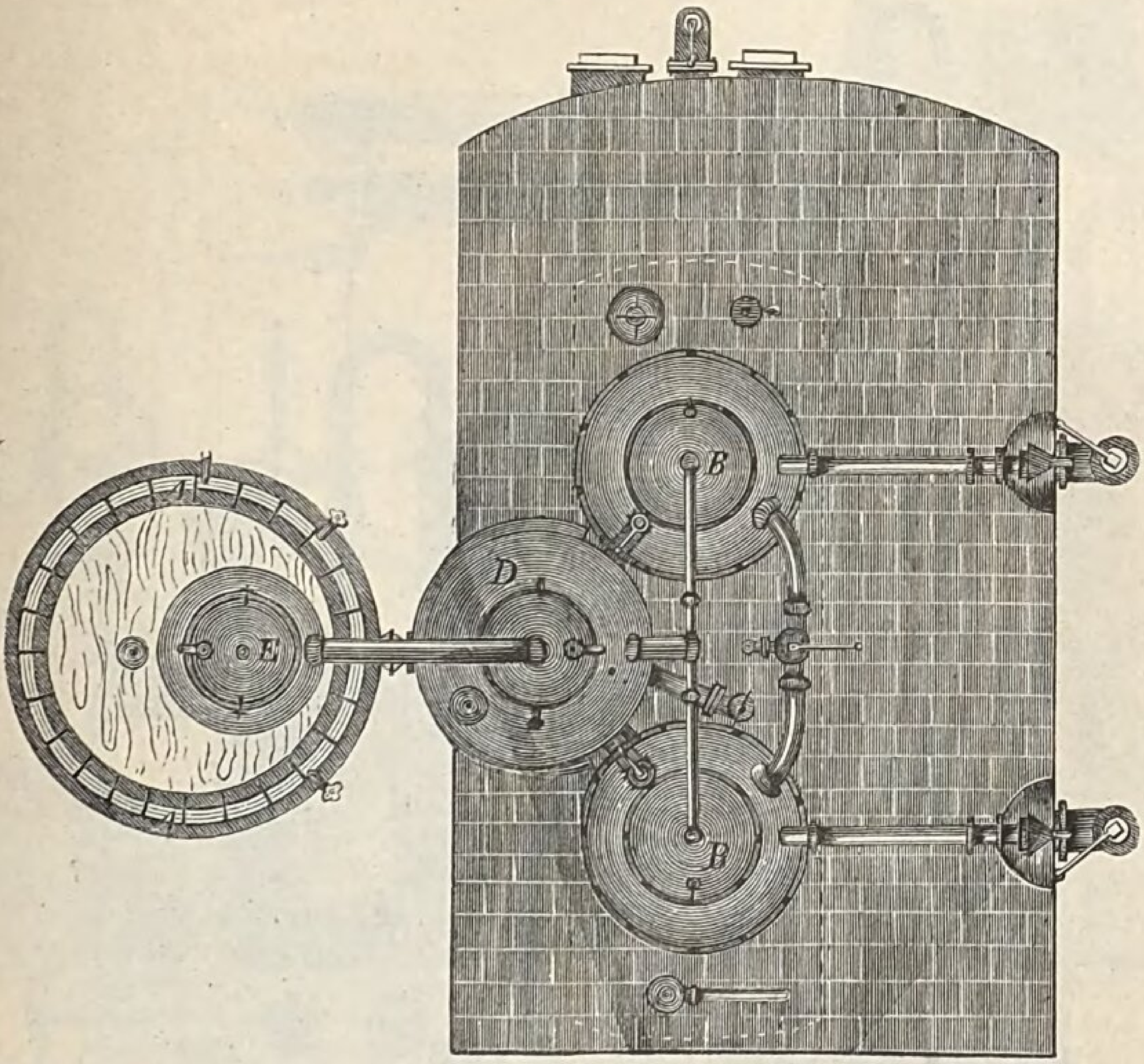
Fig. 296.



Maische, die untere g (der Lutterkasten) die Dämpfe, welche letztere aus g durch den engen Zwischenraum v in den Becken- oder Rectifikationsapparat H steigen. Häufig treten die Dämpfe, bevor sie in den Lutterkasten gelangen, in eine dritte Blase, die Niederschlagsblase, die auf der Zeichnung sich nicht befindet. Der Beckenapparat besteht aus zwei oder drei gegen einander gerichteten, mit einander verbundenen stumpfen Kegeln aus Kupferblech und trägt auf der Oberfläche ein flaches Wassergefäss W. Die Becken stehen zwar durch ein Rohr in Verbindung, besitzen jedoch in der Mitte eine Scheidewand, welche so befestigt ist, dass zwischen dem äusseren Rande derselben und der Beckenwandung nur ein schmaler Raum übrig bleibt. Die an das untere Becken eintretenden Dämpfe können daher nicht sofort durch die entgegengesetzte Oeffnung austreten, sondern sind genöthigt, um die Scheidewand herum zu gehen. Das Rohr x führt kaltes Wasser nach dem Beckenapparat, das kurze Rohr y nach dem Vorwärmer. Die Pumpe P pumpt die Maische aus dem Maischbehälter nach dem Vorwärmer. Aus diesem gelangt die Maische in die zweite und von da in die erste Blase. Zunächst füllt man beide Blasen und den Vorwärmer mit Maische an; ist die Füllung geschehen, so erhitzt man die erste Blase, sei es durch freies Feuer, sei es durch eingeleiteten Dampf. Die aus der Blase A sich entwickelnden Dämpfe gehen durch die Maische der Blase B, welche dadurch bis zum Sieden erhitzt wird. Die Blase B wirkt demnach als Rectifikator; da die daselbst erzeugten Dämpfe keinen besonderen Druck mehr zu überwinden haben, so verlassen diejenigen, welche im Vorwärmer nicht condensirt wurden, sehr bald denselben, um nach dem Beckenapparate zu gehen. Soll die Destillation beginnen, so beschickt man jedes Becken zunächst mit kaltem Wasser und sorgt für Zufluss von kaltem und Abfluss von warmem Wasser, sobald die Dämpfe den Beckenapparat verlassen und sich dem Kühlapparat zuwenden. Sobald die Dämpfe das oberste Becken verlassen haben, dauert es nicht lange, so beginnt die eigentliche Destillation. Die condensirte Flüssigkeit, die anfangs tropfenweise ankommt, sammelt sich in dem Cylinder, wo das Aräometer seinen Platz hat, immer mehr und mehr an und fliesst endlich in Gestalt eines Strahles nach dem Spiritusreservoir ab. Die Dampfheizung hat gegenwärtig fast überall die Heizung über freiem Feuer verdrängt.

Apparat von Gall. Bei den meisten Apparaten, die zum Destilliren der weingaren Maische Anwendung finden, ist der Lutterdampf von ungleicher, gegen das Ende der Destillation hin von abnehmender Stärke. Diesem Uebelstande ist bei dem Apparate von Gall oder dem Marienbadapparate (Fig. 297 und 298) abgeholfen. Mit dem Dampfkessel stehen zwei Blasen in Verbindung und letztere mit dem Lutterbehälter (Separator), ebenso wie es bei anderen Destillirapparaten der Fall ist. Nur ist die Art und Weise der Verbindung eine eigenthümliche. Die Blasen *B* sind, um die Abkühlung nach aussen aufzuheben, in den Dampfkessel *C* versenkt. *D* ist eine dritte ausserhalb des Dampfkessels befindliche Blase. *E* ist der Lutterbehälter, *F* und

Fig. 297.

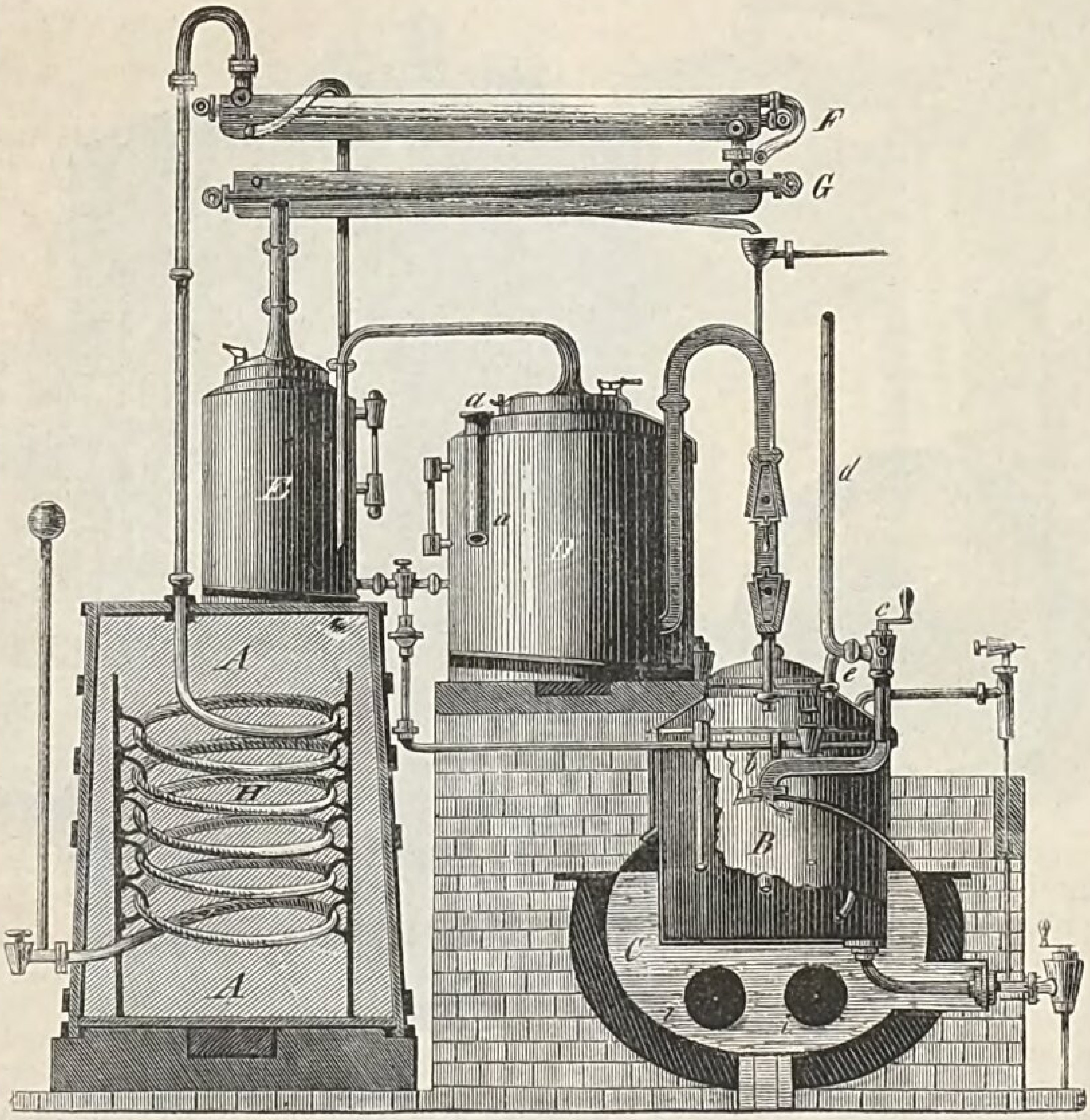


G sind zwei Dephlegmatoren; *A* ist das Kühlfass mit dem Kühlrohr *H*. Die Maische wird zuerst durch das Rohr *a* in die Blase *D* gebracht, welche als Vorwärmer und Rectifikator wirkt. Von dieser Blase aus werden die beiden Blasen *B* gefüllt. Der aus dem Dampfkessel ausströmende Dampf gelangt durch das gebogene Rohr *b* in den Dreiweghahn *c*, von wo aus er entweder in eine der beiden Blasen *B* oder aufwärts durch das Rohr *d* nach dem Fass zum Kartoffeldämpfer geführt wird. Die aus einer der beiden Blasen *B* aufsteigenden Dämpfe gehen in die andere der Blasen, die als zweite Blase dient, von da in die Blase *D*, sodann in den Lutterbehälter *E* und durch die beiden Dephlegmatoren *F* und *G* in den Kühlapparat. Das Eigenthümliche des Gall'schen Apparates besteht darin, dass durch passende Röhrenverbindung und Hahnstellung eine jede der beiden Blasen beliebig zur ersten oder zur zweiten gemacht werden kann, indem man den Dampf nach Belieben in die rechte und dann in die linke Blase leitet und umgekehrt; ferner eine jede Blase mit dem Apparat ausser Verbindung gesetzt, geleert und neu beschickt werden kann, während die untere ununterbrochen arbeitet. Es gehört daher Gall's Apparat zu den continuirlich betriebenen Apparaten.

Apparat von Schwarz. Der von Schwarz construirte Brennapparat ist namentlich im südwestlichen Deutschland der gebräuchlichste. Dieser Apparat besteht (Fig. 299 S. 663) aus dem Dampfkessel *D*, den beiden Maischblasen *A* und *B*, dem Vorwärmer *C* mit dem Lutterbehälter *E*, den beiden Rectifikatoren *H* und *F* und dem Kühlapparat *G*. *M* ist ein Behälter für kaltes, *N* ein solcher für heisses Wasser. Der in dem Dampfkessel *D* erzeugte Wasserdampf geht durch das

Rohr *g* in die untere Abtheilung *A* der Doppelblase und streicht durch die darin befindliche vorgewärmte Maische, sammelt sich darauf schon mit Alkoholdämpfen gemischt in dem Helm *Z*, um durch das Helmrohr *u* einen entsprechenden Weg durch die obere Abtheilung der Doppelblase zu machen und wird von da nach einer doppelten Rectifikation durch das Rohr *t* nach dem Vorwärmer *C* geführt, dessen oberer Theil als Dephlegmator wirkt und mit Röhren *a* versehen ist, die ausserdem durch Maische kühl gehalten werden; das darin condensirte Phlegma sammelt sich in dem als Rectifikator wirkenden Lutterbehälter *E*. Durch den letztern tritt der aus der oberen Abtheilung der Blase kommende Dampf ein und geht durch die Röhren *a* in den Helm

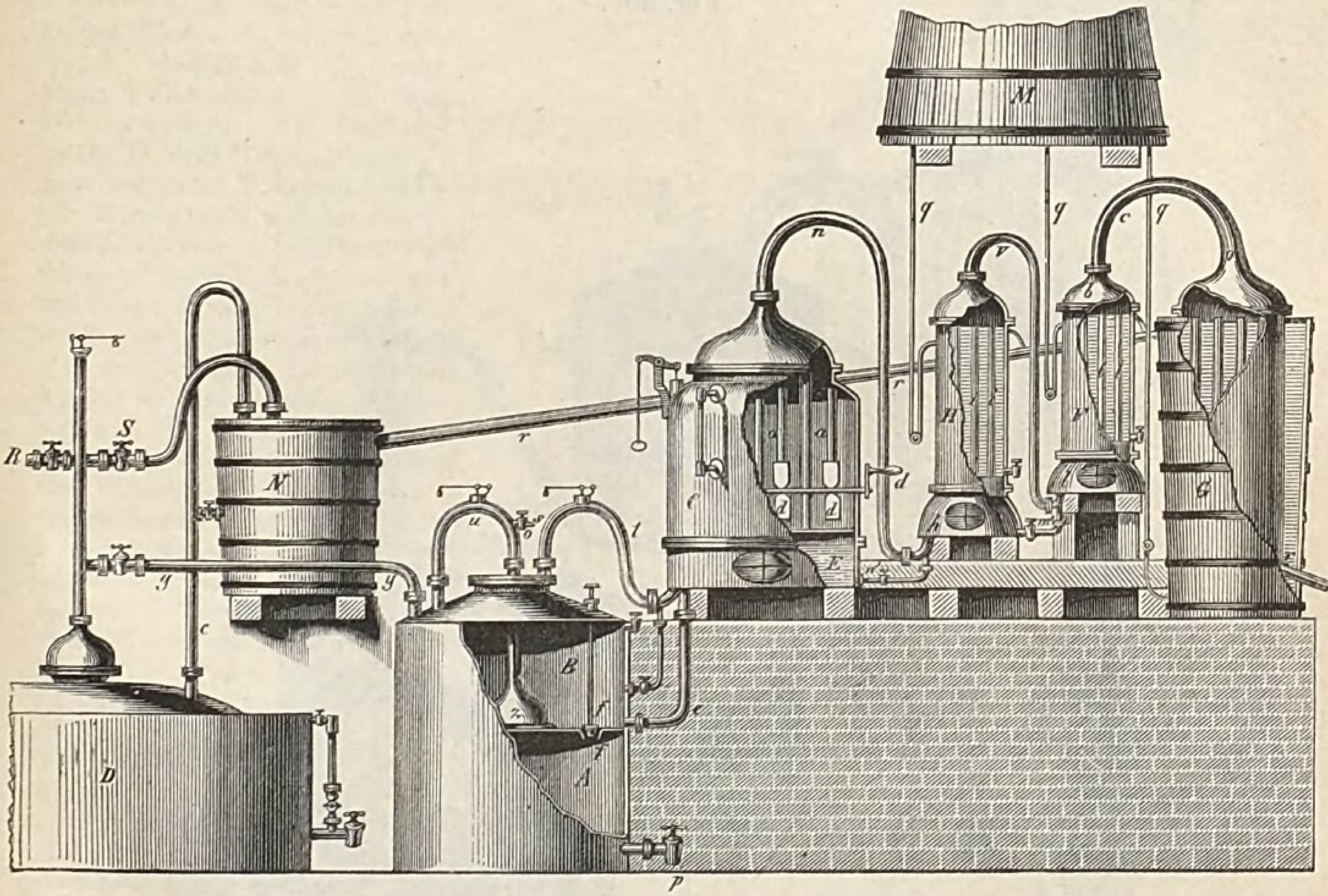
Fig. 298.



auf das Helmrohr *n*, welcher letztere mit dem Kelch *H* umgeben ist, der durch Wasser ununterbrochen abgekühlt wird. Hier setzt sich die Dephlegmation fort. Aus *H* begibt sich der Dampf durch *v* nach *F*, einem Apparat, welcher dem Vorwärmer *C* entsprechend eingerichtet, nur von geringerer Grösse ist, weil hier die Menge des Dampfes sich bereits in dem Grade vermindert hat, als sein Alkoholgehalt gesteigert ist; die Dephlegmationsröhren darin sind nicht mit Maische, sondern mit Wasser umgeben, welches unausgesetzt sich erneuert. Der in dem Helm *b* und das Helmrohr *c* anlangende Dampf ist bereits so stark, dass er sofort nach dem Kühlapparat *G* geleitet wird; das Destillat fliesst bei *i* ab. Die zu destillirende weingare Maische wird zuerst in den Vorwärmer *C* gebracht, in welchem sie mit Hülfe der Rührvorrichtung *d* auf gleichmässiger Consistenz und Temperatur erhalten wird. Nachdem sie darin vorgewärmt ist, gelangt sie durch das Rohr *e* in die obere Abtheilung und von da mittelst des Ventils *f* in die untere Abtheilung der Doppelblase, in welcher sich auch das Phlegma aus den übrigen Theilen des Apparates sammelt; es fliesst nämlich rückwärts aus der Abtheilung *h* und *l* der beiden Rectifikatoren *H* und *F* durch die beiden Röhren *m'* und *n'* des Phlegma in den Lutterbehälter *E* und geht von da in die obere Abtheilung der Doppelblase, wo es sich mit der Maische mischt. Sobald die Maische allen Alkohol abgegeben, was man durch Prüfung der Dämpfe auf ihre Entzündlichkeit mit Hülfe des Probehahnes *o* erkennt, entfernt man die Schlempe aus der Blase durch den Hahn *p*. Durch

die Röhren *q* werden die Rectifikatoren und der Kühlapparat mit kaltem Wasser versehen. Das in dem Kühlapparat erwärmte Wasser gelangt durch das Rohr *r* in den Dampfkessel. Durch *R* werden die Dämpfe in das Kartoffelfass geleitet, durch *S* in das Reservoir *N*, wenn das Wasser darin bis zum Sieden erhitzt werden soll. — Der Schwarz'sche Apparat hat vor vielen anderen Brennapparaten den Vorzug, dass die einzelnen Theile leicht und sicher gereinigt werden können. Dagegen leidet er auch an mehreren Uebelständen; so ist namentlich die Construction des Maischwärmers nicht ganz zweckmässig, es kommt die in dem Lutterbehälter *E* verdichtete

Fig. 299.

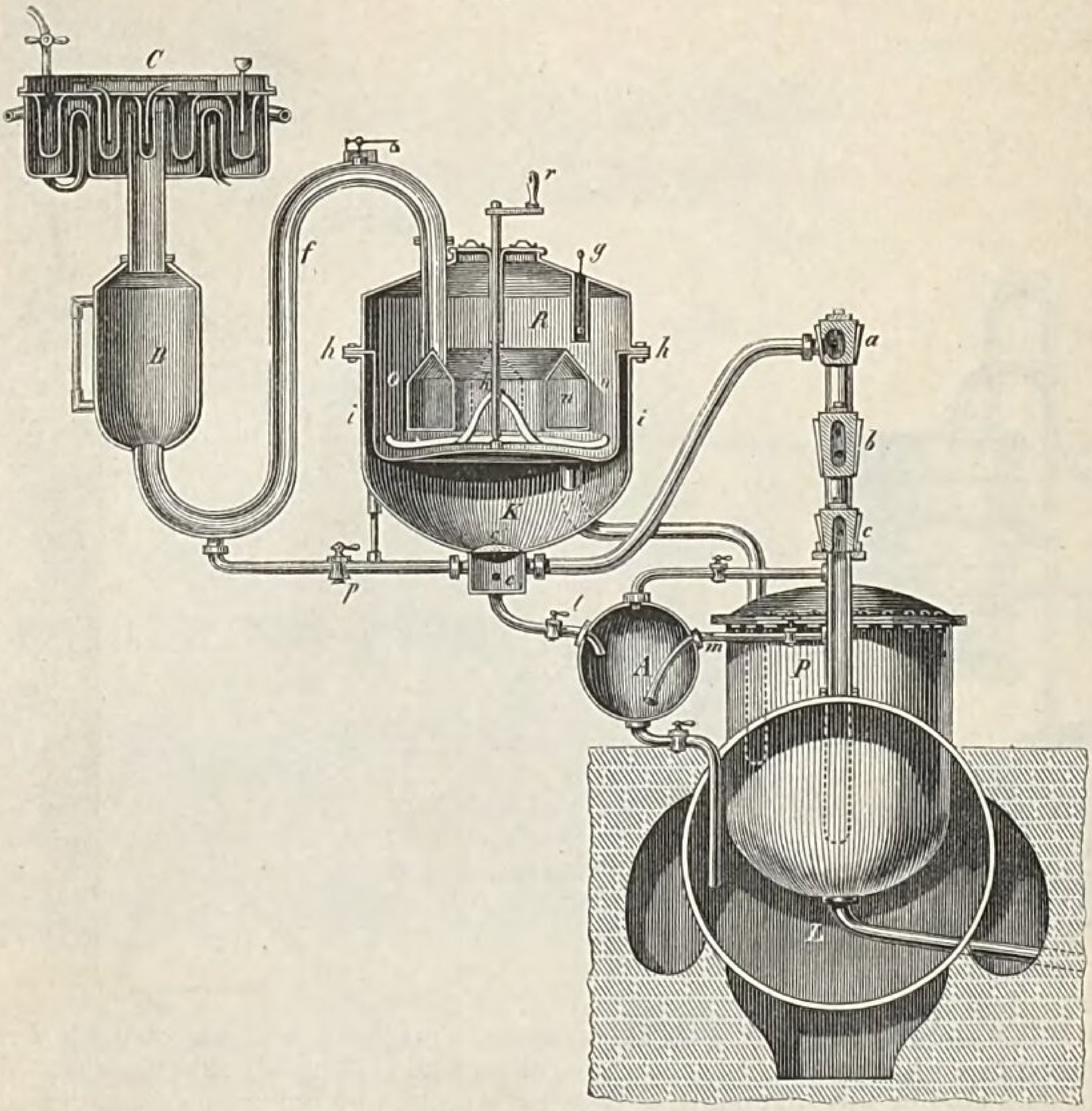


Flüssigkeit nicht hinreichend mit den Dämpfen in Berührung und es wird die beabsichtigte Destillation nicht so ausgeführt, wie es sein sollte. Die Dämpfe gehen so rasch durch diese Flüssigkeit, dass sie nur unvollkommen entwässert werden und daher noch ziemlich wasserhaltig in die Dephlegmationsapparate gelangen, wo ihre Rectifikation auch nur unvollständig sein wird, weil die runden und geraden Röhren den Dämpfen wenig Berührungspunkte darbieten und ein grosser Theil der Dämpfe der Abkühlung sich entzieht, ja selbst die zu Bläschen verdichteten Dämpfe werden von den dicht condensirten Dämpfen mit fortgerissen. Auch der Kühlapparat, der aus einer Anzahl gerader senkrechter Röhren besteht, ist insofern ein unzweckmässiger, als die oben eintretenden Dämpfe, sowie sie condensirt worden sind, als Tropfen sofort nach unten fallen und abfliessen und nicht Zeit haben, ihre Wärme abzugeben. Eine genügende Abkühlung des Destillates ist nur durch grossen Aufwand von Kühlwasser möglich.

Siemens' Apparat. Unter den Apparaten, welche im Verhältniss ihrer Leistungsfähigkeit mit einem geringen Kostenaufwande herzustellen sind, gehört auch der Brennapparat von Siemens, welcher unmittelbar aus der Maische Branntwein gibt. In der Abänderung, wie er zur Darstellung von Spiritus sich eignet, ist er Fig. 300 (S. 664) im Durchschnitte abgebildet. Der Apparat besteht aus zwei im Dampfkessel stehenden Maischblasen mit einer Wechselverbindung (mit Hülfe der Hähne *a*, *b* und *c*), wie bei Gall's Apparat; der Vorwärmer und Dephlegmator ist nach Siemens construirt. *L* ist der Dampfkessel, *P* die eine der Maischblasen, *K* ist der Lutterbehälter, *R* der Vorwärmer, *A* das Reservoir für den Lutter zur Speisung des Dampfkessels mit demselben, *C* der Dephlegmator, *B* der Behälter für die in *C* condensirten Dämpfe. Aus dem Dephlegmator treten die Dämpfe in den (nicht mit abgebildeten) Kühlapparat. Der Dampfkessel

hat zum Kochen von 5000 Kilogrm. Kartoffeln in vier Zeitabschnitten zu 40 bis 45 Minuten, demnach innerhalb drei Stunden den fünften Theil des Gewichts der Kartoffeln, mithin 1000 Kilogrm. oder in einer Stunde 333 Kilogrm. Dampf zu geben, welche eine dampfgebende Fläche von etwa 11 Quadratmetern erforderlich machen. Für den Brennereibetrieb ist eine Dampfmaschine nöthig, daher ist diese dampfgebende Fläche noch um etwa 20 Proc. zu vergrössern: dem Kessel ist folglich eine Abdampffläche von 13,5 bis 14 Quadratmetern zu geben. Die Maischblasen brauchen nur so gross zu sein, als zur Füllung mit etwa 500 Liter erforderlich ist; da, wie schon erwähnt, der Lutter aus *A* nicht in die Maischblase, sondern in den Dampfkessel zurückgeführt wird und

Fig. 300.



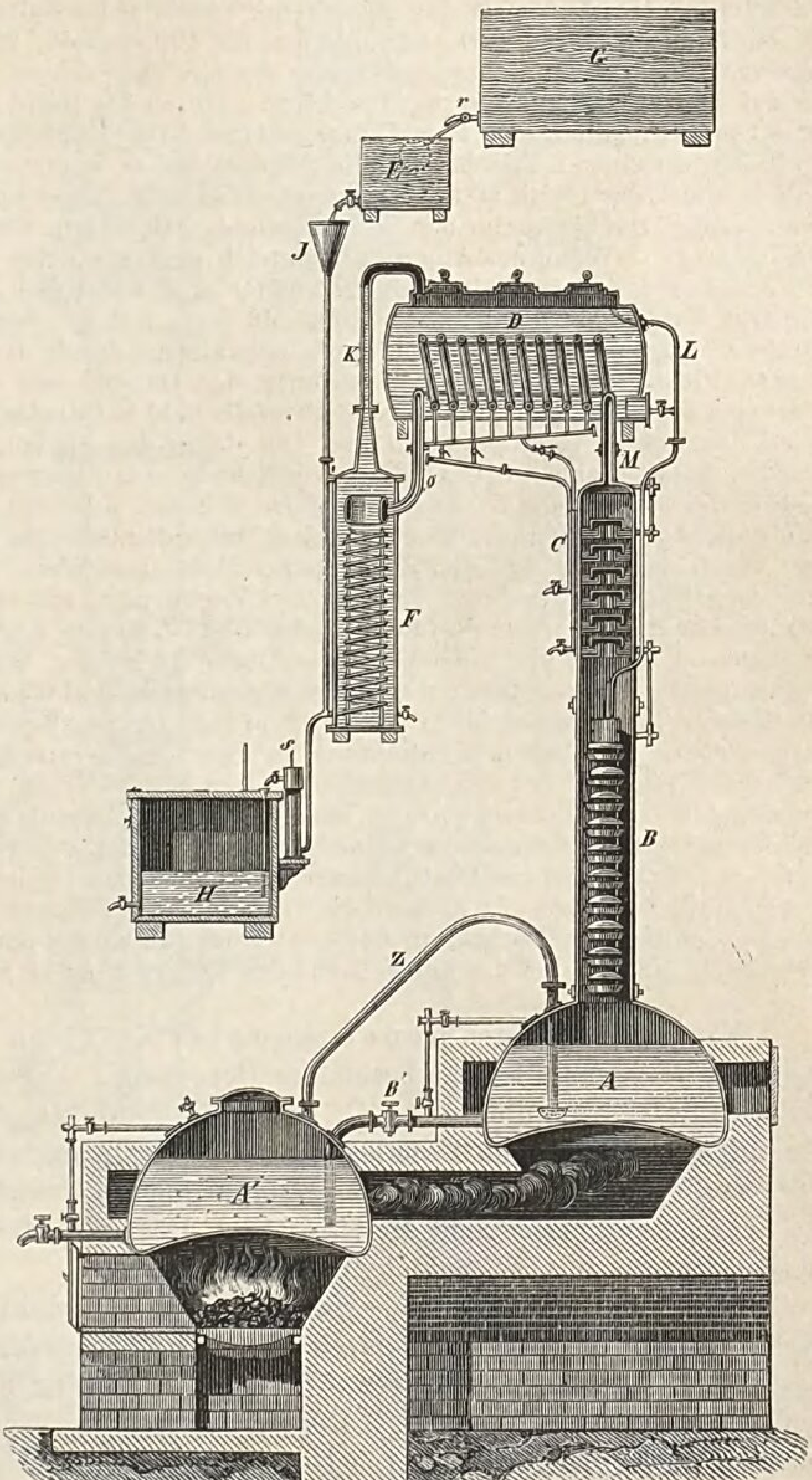
die Maischblasen, weil sie in dem Dampfkessel stehen, nach aussen nicht abgekühlt werden, wodurch die von den Dämpfen fortgerissene Wassermenge compensirt wird. Der Maischwärmer besteht aus dem cylindrischen Theile *i*, dessen fester Theil eine Vertiefung *c* hat. In dem Cylinder befindet sich der engere untere Theil *o* des eigentlichen Maischbehälters mit dem Wärmerohre *fn*. Mittelst des Wechselringes *h* ist der obere Theil des Vorwärmers mit dem untern verbunden. *r* ist ein Rührapparat, welcher während der Destillation wiederholt in Bewegung gesetzt wird. Die Dämpfe aus der zweiten Blase werden in die Vertiefung *c* unter dem Vorwärmer geleitet, welche, damit die Dämpfe mit dem Phlegma in Berührung kommen, mit einem Siebe bedeckt ist. Die Dämpfe umgeben den unteren Theil des Maischbehälters und treten in das Rohr *f* ein, durch welches sie in den unteren Cylinder des Dephlegmators gelangen. Das in dem Lutterbehälter sich ansammelnde Phlegma wird in den Behälter *A* geleitet. Der obere und untere Theil des Vorwärmers besteht aus Gusseisen, nur die inneren Boden- und Erwärmungsflächen sind aus Kupfer. Dieser Vorwärmer hat vor anderen ähnlichen Apparaten den Vorzug der gleichmässigen Vertheilung der Wärme, ausserdem, dass er leicht gereinigt werden kann, wodurch auf der einen Seite die Wärmeleistungsfähigkeit besser erhalten wird, welche gegentheils durch die Bildung einer die Wärme nicht leitenden Kruste schnell abnimmt, auf der anderen Seite ein reineres Produkt erhalten wird. Der Dephlegmator *C* ist so eingerichtet, dass die rectificirten Dämpfe durch

zwei einander gegenüberstehende Röhren, welche sich nach dem Kühlapparat zu wieder vereinigen, abgeleitet werden. Das Uebrige wird aus der Zeichnung klar.

Continuirliche Destillirapparate.

Zu denjenigen Destillirapparaten, die zur Destillation von Wein (nicht von Maische) bestimmt sind und continuirlich betrieben werden, gehört der in der Geschichte der Spiritusfabrikation Aufsehen machende Apparat von Cellier-Blumenthal (Fig. 301) nach der verbesserten Construction von Derosne. Er besteht aus den beiden Blasen *A* und *A'*, dem ersten Rectifikator *B*, dem zweiten Rectifikator *C*, dem Weinerwärmer und Dephlegmator *D*, dem Kühlapparate *F*, dem Regulator *E* für den Zufluss der Flüssigkeit, welche sich in dem Reservoir *G* befindet. Die Blase *A'*, obgleich eben so wie die Blase *A* mit Wein gefüllt, wirkt als Dampfkessel; der sich entwickelnde Lutterdampf kommt in den beiden Rectifikatoren mit dem in ununterbrochenem Strome herabfliessenden Weine in Berührung, wodurch eine Dephlegmation stattfindet; der alkoholreicher gewordene Dampf wird in dem Gefäss *D* noch stärker und gelangt von da in den Kühlapparat *F*. Damit in den Rectifikatoren in der That eine Rectifikation vor sich gehe, muss der abwärts strömende Wein bis auf eine bestimmte Temperatur erwärmt sein, die ihm dadurch ertheilt wird, dass er das Kühlwasser ersetzt. Der aus der Blase *A* sich entwickelnde Dampf geht durch das Rohr *Z* bis auf den Boden der zweiten Blase *A*. Beide Blasen werden durch eine Feuerung geheizt. Mit Hülfe des Rohres *R'* wird die Flüssigkeit aus der zweiten Blase in die erste geleitet. Der erste Rectifikator *B* enthält eine Anzahl halbkreisförmiger gekrümmter und gegeneinander geneigter Scheiben von ungleicher Grösse, welche an senkrechten Stäben so befestigt sind, dass sie herausgenommen und gereinigt werden können; die grössten Scheiben sind mit ihrer concaven Fläche nach oben gekehrt und siebähnlich durchlöchert. In Folge dieser Anwendung treffen die aufsteigenden Dämpfe grosse mit Wein befeuchtete Flächen, der überdies cascadenförmig aus den Becken herabrinnt und so mit den Dämpfen in die innigste Berührung kommt. In dem zweiten Rectifikator *C* sind sechs Abtheilungen; in der Mitte einer jeden derselben ist ein Ausschnitt und dieser mit einem aufrecht stehenden Ansatz versehen, um welchem eine umgekehrte

Fig. 301.



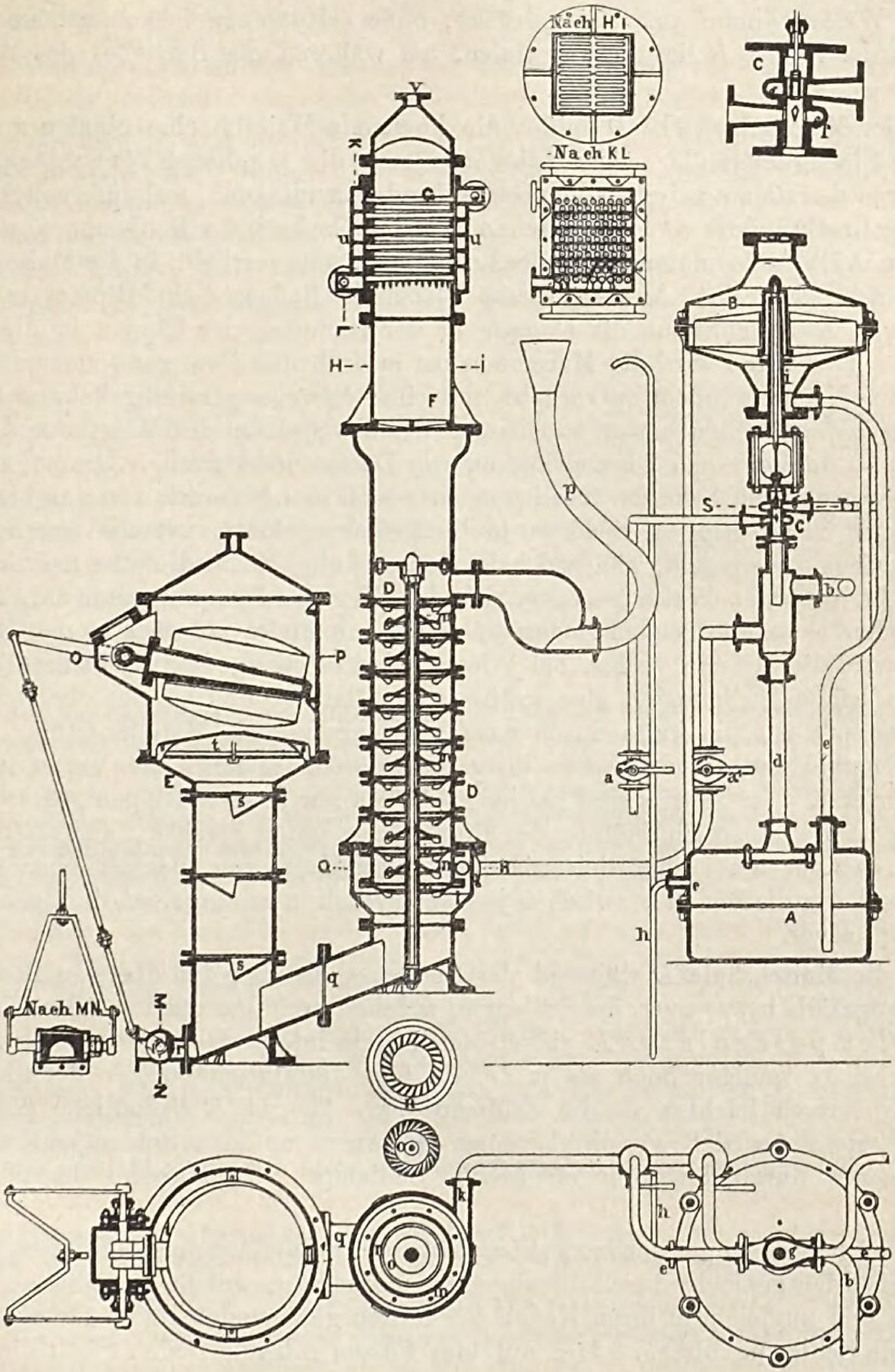
Kapsel befestigt ist, die fast bis auf den Boden der Abtheilung reicht. Ein Theil der Dämpfe condensirt sich in den Abtheilungen, so dass die Dämpfe gezwungen sind, den Lutter zu durchstreichen und dabei einen Druck von etwa 2 Centimeter Flüssigkeitssäule zu überwinden. Der Vorwärmer und Dephlegmator *D* ist ein horizontal stehender Cylinder aus Kupfer, welcher ein Schlangenrohr mit verticalen Windungen enthält; das Rohr *M* ist in Verbindung mit diesem Rohre, dessen anderes Ende in das Rohr *O* einmündet. In den Windungen sammelt sich ein Phlegma, dessen Alkoholgehalt in den vorderen Windungen am stärksten, in den hinteren abnehmend schwächer ist; es sammelt sich am unteren Theile jeder Spirale und wird durch Ansatzröhrchen in ein Sammelrohr geführt, von dem aus die Flüssigkeit, mit Hülfe eines anderen Rohres und passend angebrachter Hähne, ganz oder nur ein Theil davon, nach Belieben in das Rohr *O* oder in den Rectifikator geführt werden kann. Durch das Rohr *L* wird der vorgewärmte Wein aus dem Dephlegmator in den Rectifikator geleitet. Der Kühlapparat *F* ist ein überall geschlossener Cylinder mit einer Kühlschlange, die mit dem Rohre *O* communicirt; das andere Ende des Kühlrohres führt das Destillat nach aussen. Oberhalb dieses Apparates befindet sich das Rohr *K*, welches den Dephlegmator mit Wein versieht. Der kalte Wein fliesst in den Kühlapparat durch das Rohr *I*. — Wenn der Apparat in Betrieb gesetzt werden soll, füllt man zunächst die beiden Blasen *A* und *A′* mit Wein. Darauf öffnet man den Hahn *E*, so dass das Rohr *J*, der Kühlapparat *F* und der Dephlegmator sich mit Wein füllen. Sodann erhitzt man den Wein in der Blase *A′* bis zum Sieden; die Dämpfe entweichen durch das Rohr *Z*, condensiren sich in *A*, dessen Flüssigkeit durch das Einströmen der Dämpfe und durch die unter ihm circulirenden Verbrennungsgase sich erwärmt und ebenfalls bald ins Sieden kommt. Die Lutterdämpfe gehen nach dem ersten Rectifikator *B* und von da in das Schlangenrohr des Dephlegmators *D* und werden daselbst zum grossen Theile verdichtet; das Phlegma geht in den Rectifikator zurück. Sobald der Vorwärmer *D* soweit erhitzt worden ist, dass die Hand die Wärme in dem erhitzten Wein nicht mehr verträgt, öffnet man den Hahn des Gefässes *E*, worauf die Destillation beginnt. Der durch das Rohr *J* in den Kühlapparat *F* geleitete Wein beginnt schon in diesem Apparate sich zu erhitzen und gelangt dann in den Vorwärmer, wo seine Temperatur sich fast bis zum Siedepunkt steigert; von da führt ihn das Rohr *L* in den Rectifikator *B*, von wo er in die Blase *A* kommt. Sobald die Flüssigkeit der Blase *A′* keinen Alkohol mehr enthält, lässt man die Schlempe als Vinasse durch den Hahn *R* ausfliessen und öffnet darauf den Hahn *R′*, damit sich die Blase *A′* von Neuem fülle. Der Dampf legt den nämlichen Weg, aber in umgekehrter Richtung zurück; nach seiner Verdichtung in dem Kühlapparat *F* gelangt er in das mit Aräometer versehene Gefäss *N* und von da nach *H*. Der mit Hülfe des eben beschriebenen Apparates erhaltene Alkohol ist um so stärker, eine je grössere Anzahl von Windungen des Kühlrohres in dem Dephlegmator man mit dem Rectifikator verbindet. Je nach dem Alkoholgehalt des Weines und der Stärke, die das Destillat haben soll, entscheidet die Praxis, welche der Hähne offen zu lassen sind. *Derosne*'s Apparat lässt sich leicht auf den unterbrochenen Betrieb anwenden; zu diesem Behufe braucht man nur das Reservoir, den Kühlapparat und den Rectifikator mit kaltem Wasser anzufüllen und das untere Ende des Rohres *L* zu verschliessen.

Von den bewährten *neuen ununterbrochen arbeitenden Apparaten* verdient der von R. *Ilges* besondere Beachtung. Derselbe besteht wie Fig. 302 zeigt, aus dem Dampfregulator *ABC*, der Maischsäule *D*, dem Schlemperegulator *E*, dem Rectifikator *F* und dem Dephlegmator *G*. Der Apparat ist hauptsächlich aus Gusseisen hergestellt; nur die Hähne, der Dampfschieber *C* und die Lagerung des Schwimmers im Schlemperegulator sind Messing bezw. Rothguss, die Schwimmer und Rohre Kupfer, einige Stangen u. s. w. Schmiedeeisen.

Der *Dampfregulator* hat die Aufgabe, sowohl den durch Hahn *a* eintretenden Kesseldampf, als auch den durch Rohr *b* voll eingeführten Maschinendampf auf einen bestimmten Druck zu reduciren. Die Dampfblase *A* ist bis zum Stutzen *c* mit Wasser gefüllt, welches von dem durch Rohr *d* eintretenden Dampf durch Rohr *e* zur Schwimmblase *B* hinaufgedrückt wird. Der Schwimmer überträgt vermittels einer Führungsstange seine Bewegung nach unten, und zwar direkt auf den Kolben des concentrisch angebrachten Dampfschiebers *C*. Das Gehäuse von *C* enthält, wie aus der Detailzeichnung in grösserem Maasstabe zu ersehen ist, zwei übereinanderliegende und ringsherum laufende Ausbauchungen *f* und *g* mit je einem Stutzen. Vier Schlitze im hohlen Kolben bringen nun, je nach der Bewegung des Schwimmers, das Innere des Kolbens in Verbindung, entweder mit der Ausbauchung *f* oder mit *g*, oder mit keiner von beiden. So

lange der Schwimmer sich nicht gehoben hat, bringen die Schlitze den vollen Kesseldampf aus *f*. Die Hebung des Schwimmers schneidet den Kesseldampf immer mehr

Fig. 302.



ab, und es kann, da zugleich die abgehenden Dämpfe der Maschine voll durch *b* einströmen, der Fall eintreten, dass die Schlitze entweder genau Deckung haben durch den Zwischenraum zwischen den beiden Ausbauchungen oder über die Ausbauchung *g* hin-

übergreifen und durch diese die überflüssigen Maschinendämpfe ins Freie treten lassen. Jedenfalls wird sich der Kolben jederzeit so einstellen, dass der Druck des regulirten Dampfes gleich der gehobenen Wassersäule, also nahezu gleich ist. Damit die Dampfblase A sich nicht höher als bis zum Stutzen c mit Condensationswasser fülle, ist das Sackrohr h angebracht, durch welches der Dampf das überschüssige Wasser hinauf- und hinausdrückt, ohne selbst entweichen zu können. Die Mündung des Rohres h liegt etwas tiefer, als während des Betriebes das Wasser in B steht.

In der Maischsäule D bildet die kochende Maische eine einzige zusammenhängende Flüssigkeitssäule. Aus Hahn a^1 treten die regulirten Wasserdämpfe durch Stutzen k in den Raum zwischen dem Gefäss l und dem untersten, an kupfernen Schrauben aufgehängten Cylinder m ein, drücken die dort befindliche Schlempe abwärts und strömen, mit Hülfe des untersten Bodens n gleichmässig vertheilt, in die Maische in der Richtung nach oben ein. An der unteren Fläche des Bodens n sind Rippen angegossen, durch deren Zwischenräume die Dämpfe in der Richtung der Rippen in die Maische eintreten. Hierdurch wird die Maische selbst in drehende Bewegung versetzt, und da sie, wie aus Nachfolgendem hervorgeht, mit einer Bewegung in umgekehrter Richtung beim Boden n angekommen war, so entsteht hier ein Spritzen der Maische und dadurch eine feine Vertheilung und Durchdringung von Dampf und Maische. Die aufsteigenden Dämpfe sammeln sich beim darüberliegenden Boden o und werden von den hier befindlichen excentrischen Rippen wiederum in die Maische geführt, jedoch derart, dass hier eine Linksdrehung entsteht, während beim Boden n eine Rechtsdrehung hervorgebracht wurde. In derselben Weise gestaltet sich der Weg der Dämpfe weiter aufwärts, von jedem Boden o zum folgenden Boden n, von jedem Boden aufwärts zu o. Bei jedem Boden n wird die Maische rechts, bei jedem Boden o links gedreht. Ueberall entsteht durch die beiden Strömungen eine kräftige Destillation, und bei den obersten Böden, wo die Dämpfe auf die kalte durch das Rohr p einlaufende Maische trifft, auch eine kräftige Dephlegmation, welche in ihrer besonderen Wirkung die Vorwärmung der Maische ersetzt. Im Aufriss sind bei jedem Boden nur je zwei Rippen gezeichnet; im Grundriss ist die ganze Eintheilung der Rippen, von unten gesehen, dargestellt. Wie die Böden o über eine schmiedeiserne Stange mit Hülfe von übergeschobenen Hülsen montirt, und wie die Böden n zwischen je zwei Cylindern m eingelegt sind, geht aus der Zeichnung hervor.

Da die Maischsäule D während des Betriebes bis über den obersten Boden o mit Maische angefüllt ist, so muss die Schlempe, welche durch den quadratischen Kanal q in den Schlemperegulator E eingetreten ist, in letzterem ebenfalls hoch gestiegen sein, allerdings weniger hoch als in D, da hier die Maische wegen der spritzenden Dämpfe specifisch leichter als die Schlempe ist. Der in E befindliche Schwimmer überträgt seinen Auftrieb vermittels eines Gestänges auf den Schlempehahn r, und entlässt somit durch letzteren ebensoviel Schlempe, als Maische durch Rohr p einläuft.

Die bei grossen Apparaten bemerkbare Dampfentwickelung der überhitzten Schlempe wird unschädlich gemacht durch die eingelegten Böden s, welche die Dämpfe aufwärts befördern und zugleich in ihren Kegelausschnitten genügenden Raum für die auf- und absteigende Schlempe bieten. Der auf vier Füssen ruhende Boden t hält die Dämpfe vom Schwimmer ab.

Die aufsteigenden Dämpfe kommen mit der vom Dephlegmator G herabträufelnden Flüssigkeit in innige Berührung. Rectifikator F und Dephlegmator G haben quadratischen Querschnitt. F wird von der Rostplatte an bis zum oberen Rande mit Porzellan-

kugeln gefüllt. *G* enthält reihenweise gelagert eine Anzahl gerader, fast horizontal liegender Kupferrohre, innerhalb welcher das Kühlwasser mit Hülfe der beiden angeschraubten Wasserdeckel *u* von Reihe zu Reihe aufwärts strömt. An jedes Kupferrohr sind in einer geraden Linie Kupferblechstreifen, 30 Millim. lang, 6 Millim. breit und unten zugespitzt, in Entfernungen von je 25 Millim. von einander angelöthet, wie in der Zeichnung am untersten Rohre dargestellt.

Die Wirkung ist folgende: Die aus der Maische aufsteigenden alkoholigen Dämpfe gehen durch die Rostplatte, durch die Zwischenräume der Kugeln, durch die Zwischenräume der Kühlrohre, und endlich durch den Stutzen *v* zum Spirituskühler hin. Jeder Phlegmatropfen, welcher sich an den Kühlrohren bildet, läuft zum nächstliegenden Blechstreifen, tropft an dessen Spitze ab auf das nächst untere Rohr, und gelangt endlich auf die oberste Schicht der Kugeln, welche von allen fallenden Tropfen gleichmässig benetzt wird, welche von Kugel zu Kugel abwärts laufen. Rectifikation findet an den Kugeln und an den benetzten Flächen der Rohre und Streifen statt.

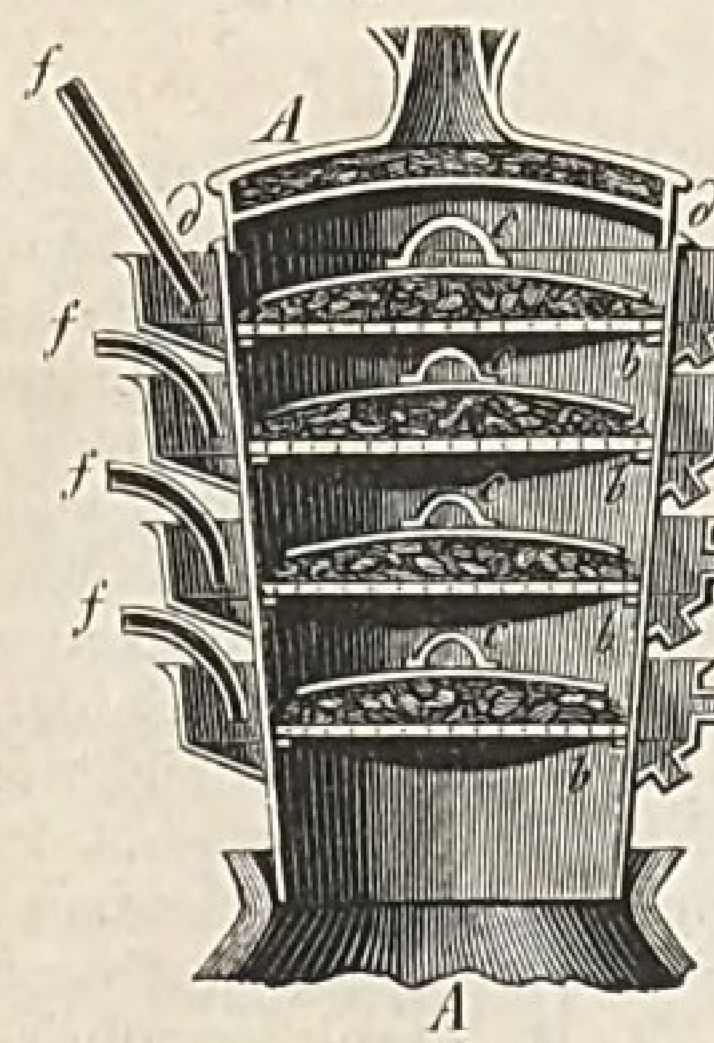
Die Entfuselung. Reinigung des Rohspiritus (Entfuselung). Der Rohspiritus, wie er als Produkt zahlreicher kleinerer Brennereien auftritt, enthält eine Reihe von Beimengungen, deren Abscheidung die Aufgabe der Spritfabriken ist. Bei der Aufarbeitung des Rohspiritus ergeben sich vorzugsweise zwei Produkte, welche diese Beimengungen enthalten und zwar der bei Beginn der Rectifikation auftretende Vorlauf, im wesentlichen aus Aldehyd bestehend, und der nach dem Abtreiben des Alkohols (Sprit) übergehende Nachlauf, der als ein wechselndes Gemenge von Propyl-, Isobutylalkohol und Amylalkohol hochsiedender Stoffe, wahrscheinlich Glyceriden, zu betrachten ist (vgl. J. 1870. 498).

In der Spritfabrik geht der Rohspiritus, welcher mit Wasser bis auf 50 Proc. verdünnt wurde, durch eine Reihe eiserner Cylinder, welche mit frisch geglühter Holzkohle beschickt sind. Die Kohle wirkt nicht nur mechanisch Fuselöle absorbirend, sondern auch chemisch mittels des in ihr verdichteten Sauerstoffs, wodurch ein Theil des Alkohols zu Aldehyd verbrannt wird. Im Rohspiritus findet man keinen Aldehyd, während bei der Destillation des durch Kohle entfuselten Alkohols namhafte Mengen desselben auftreten. Die in dem Nachlaufe vorkommenden Stoffe sind Spaltungsprodukte der Zuckermoleküle, mithin bei der Alkoholgährung selbst entstanden. Es ist Thatsache, dass die höheren Alkohole gegen das Ende der Brennzeit zunehmen, dass also beim Aufbewahren der Kartoffeln das Stärkemehl derselben eine gewisse Umwandelung erleidet, wodurch nach der Verzuckerung die Maltose sich nicht mehr im Sinne der üblichen Gleichung in Aethylalkohol und Kohlensäure spaltet. Die Aufarbeitung des Nachlaufes geschieht in Fraktionsapparaten. Da die höheren Alkohole mit Wasser constant siedende Gemische bilden, welche sich, abweichend vom wässerigen Aethylalkohol schwierig weiter zerlegen lassen, so muss man durch chemische Mittel das Wasser entfernen (z. B. durch geglühtes Kaliumcarbonat) und durch wiederholtes Fraktioniren eine gründliche Scheidung ausführen, oder durch Anwendung passender Colonnen den Entwässerungs-Process umgehen und direkt reine Stoffe darstellen. Auf diese Weise trennt sich der Nachlauf in Aethylalkohol (der auf Essigsäure und Acetate verarbeitet wird), Propylalkohol, Isobutylalkohol und Amylalkohol.

Das Gemenge der homologen Alkohole wird bekanntlich mit dem Namen Fuselöle bezeichnet. Es ist je nach der Natur der Maische (ob Kartoffel-, ob Korn-, ob Rübenmaische) verschieden zusammengesetzt; es bildet sich in grösserer Menge nur dort, wo die Gährung bei höherer Temperatur in concentrirter Zuckerlösung und bei Abwesenheit von Weinsäure vor sich geht. Bei grosser Verdünnung und niedriger Temperatur gährende Flüssigkeit liefert kaum Fuselöl, wenigstens keinen Amylalkohol, der sich auch nie im Weine findet, welcher bei Gegenwart von Weinsäure die Gährung durchgemacht hat. Alle Fuselöle haben das mit einander gemein, dass sie weit weniger flüchtig sind als Wasser und Alkohol und daher bei der Branntweinfabrikation nur gegen das Ende der Destillation in grösserer Menge auftreten, während sie bei der Spiritusgewinnung zum Theil in den Condensationsprodukten der Dephlegmatoren enthalten sind. Ein Theil des Fuselöls geht mit dem Branntwein oder Alkohol über und lässt sich

von demselben nur äusserst schwierig trennen. Das Kartoffelfuselöl[1]) ist wesentlich Amylalkohol (Gährungsalkohol, Isamylalkohol, Isobutylcarbinol) $C_5H_{12}O$, ein farbloses dünnflüssiges Oel von 0,825 spec. Gew. und von durchdringendem, zum Husten reizendem, erstickendem Fuselgeruch und brennendem Geschmack, welches bei 129 bis 130° siedet. Durch oxydirende Mittel: Kaliummanganat und -permanganat, ein Gemenge von Schwefelsäure und Kaliumchromat oder Braunstein, sowie Platinmohr wird der Isamylalkohol in Isovaleraldehyd und in Isovaleriansäure ($C_5H_{10}O_2$) übergeführt. Durch Säuren wird er auf dieselbe Weise in eigenthümliche Aetherarten umgewandelt wie der gewöhnliche Alkohol. Diese Ester sind zum Theil von sehr angenehmem Geruch und finden deshalb in der Parfümerie und zum Aromatisiren von Bonbons u. s. w. Anwendung. Für viele Anwendungen des aus Kartoffeln dargestellten Rohspiritus ist der Fuselgehalt ein Nachtheil, der zu beseitigen ist. Die Vorschläge, die in dieser Hinsicht gemacht worden sind, kommen theils auf eine Zerstörung des Fuselöls durch Oxydation oder Chlorung oder auf eine Maskirung und Ueberführung in minder unangenehm riechende Verbindungen, theils auf eine Abscheidung des Fuselöls hinaus. Chlorkalk, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat und Schwefelsäure u. dergl. bilden, wenn man über dieselben fuselhaltigen Spiritus rektificirt, valeriansauren Amylester, doch erstreckt sich die oxydirende Einwirkung ebensowohl auf den Aethylalkohol, sodass die anzuwendende Menge dieser Mittel äusserst schwierig zu ermitteln ist. Rectificirt man den zu entfuselnden Spiritus mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Essig, so bildet sich neben etwas Essigester Amylacetat $C_2H_3O . O . C_5H_{12}$, das angenehm obstartig riecht. Aehnlich wirken Salzsäure und Salpetersäure, die ebenfalls schon zur Entfuselung angewendet wurden. Das bewährteste Entfuselungsmittel besteht in der Anwendung von gut ausgeglühter Kohle (vegetabilische Kohle, von Birken- und Föhrenholz, Torfkohle, Knochenkohle), welche, wenn man den fuselhaltigen Alkohol damit zusammenbringt, das Fuselöl mechanisch aufnimmt. Mit Hülfe von Kohle reinigt man den Spiritus und Branntwein theils in Dampfgestalt, theils durch Digestion in der Kälte und Filtration, unzweckmässig durch Rectificiren über dieselben, da bei der Siedetemperatur das von den Kohlen aufgenommene Fuselöl leicht wieder gelöst werden kann. Die zur Entfuselung zu verwendenden Kohlen werden gekörnt — aufwärts bis zur Haselnussgrösse, und die Kohlenkörner durch Sieben vom Staub befreit. Mit der gekörnten Kohle füllt man einen kupfernen Cylinder, der unten und oben einen eingelegten durchlöcherten Boden hat, an und schaltet den Cylinder zwischen dem Beckenapparat und dem Rectifikator in den Destillirapparat ein in der Weise, dass die Dämpfe von unten nach oben durch die Kohle streichen. Auf 100 Liter zu entfuselnden Branntweins rechnet man 3 bis 5 Kilogrm. gekörnte Kohle, durch welche zweimal dieselbe Menge Spiritus gehen kann, ehe ihre absorbirende Kraft erschöpft ist, die durch Ausglühen wieder hergestellt wird. Bei dem Falkmann'schen Apparate (Fig. 303) ist das Wesentliche ein helmartiges Gefäss *A*, in welchem sich die durchbrochenen Böden *b* eingesetzt befinden; auf einem jeden Boden liegt eine Kohlenschicht, die mit einem Deckel *c* besetzt ist. Das Ganze ist aber mit einem Hut geschlossen, der die Kohlenschicht *d* enthält. Der um das Gefäss *A* auswendig herumlaufende Kühlapparat, der in der Zeichnung durch die Zuflussröhren *f* und die Abflussröhren *e* angedeutet ist, dient dazu, die Temperatur der Kohlenschichten zu regeln. Dieser Apparat ist sehr wirksam, da in der That in ihnen Entfuselung und Dephlegmation zu gleicher Zeit stattfindet. Mit 100 Kilogrm. Holzkohle kann man 40 Hektoliter Spiritus (von 80 Proc.) entfuseln. Anstatt der Kohle hat Berlien in jüngster Zeit die Anwendung von Silbernitrat (20 bis 50 Grm. auf 10000 Liter Rohspiritus) empfohlen.

Fig. 303.



1) Rabuteau fand (1878) bei der Analyse von 1 Liter Kartoffelfuselöl

Isopropylalkohol	150	Kubikcentim.
primären Propylalkohol	30	„
Butylalkohol, gewöhnlichen	50	„
Butylalkohol, normalen	65	„
secundären Amylalkohol (Methylpropylcarbinol)	60	„
gewöhnlichen Amylalkohol (Isobutylcarbinol)	275	„
Produkte über 132° siedend und Amylalkohol enthaltend	170	„
Wasser	125	„
	925	Kubikcentim.

Branntweingenuss. Binz führt aus, dass man das Gift, welches der Mensch unter den heutigen Umständen kaum entbehren kann, welches wir jedenfalls zu verdrängen keine nahe Aussicht haben, in möglichst wenig schädlicher Form zulassen solle. Er hält es daher für eine nothwendige Aufgabe der Wissenschaft, die schädlichen Nebenprodukte besser als bisher kennen zu lernen, der Technik, sie aus den alkoholischen Getränken zu entfernen, der staatlichen Aufsicht, den Vertrieb unreiner Alkoholica zu verhindern [1]. Erst wenn die auf den Alkoholgenuss hingedrängten Bevölkerungsklassen ihn in einem 30 bis 40 Proc. davon enthaltenden käuflichen Getränk in der nämlichen Reinheit trinken wie die Wohlhabenden im besten Rheinwein und wenn andererseits durch Belehrung und Gesetzgebung das Maasshalten im Genusse erreicht ist, wird der so oft auch an unrechter Stelle verurtheilte Alkohol erst recht werden, was er sein soll: ein unter gewissen Umständen kaum ersetzbares Erfrischungsmittel für den körperlich schwer arbeitenden gesunden und ein Sparmittel für den von zu rascher Abnützung bedrohten kranken Menschen (J. 1882. 904).

Ausbeute an Alkohol.

Die Ausbeute an Alkohol aus einem gegebenen Material ist nicht nur von dem quantitativen Verhältnisse der alkoholgebenden Bestandtheile (Stärkemehl, Maltose, Dextrose, Rohrzucker) der Rohsubstanz, sondern, wie bereits S. 653 bemerkt, auch von der mehr oder minder zweckmässigen Ausführung aller Operationen der Spiritusbereitung (Maischverfahren, Leitung der Gährung) in geeigneten Apparaten abhängig.

1 Kilogrm. Stärkemehl gibt theoretisch 71,6 Literproc., praktisch ist man aber mit 60 Lproc. (d. h. 1 Liter 60proc.) sehr zufrieden. Schulz (J. 1883. 940) gibt folgende Betriebsresultate:

Verwerthung der Kartoffeln ohne Roggenzusatz.

Eingemaischt: Kartoffeln 2600 Kilogrm. zu 17 Proc. Stärke =	442 Kilogrm. Stärke	
Malz zum Verzuckern 120 Kilogrm. zu 40 Proc. Stärke =	48 „ „	
Malz zur Hefe 45 Kilogrm. zu 20 Proc. Stärke = . . .	9 „ „	
	499 Kilogrm. Stärke	
Gezogen im Durchschnitt 29 520 Lproc. zu 50 M. für 10 000 Lproc. =		147,60 M.
Schlempewerth von 2600 Kilogrm. Kartoffeln rund		20,00 „
Gesammt-Einnahme:		167,60 M.
Ausgaben f. d. Bottich:		
Steuern	40,50 M.	
120 Kilogrm. Gerste, 100 Kilogrm. zu 14 M. =	16,80 „	
Feuerung	5,00 „	
Gehalt	6,00 „	
Arbeitslöhne	2,40 „	
Oel, Beleuchtung, Besen u. dgl.	0,80 „	
Reparaturen	2,50 „	
Zinsen und Amortisation	12,00 „	86,00 M.
Bleiben auf 2600 Kilogrm. Kartoffeln		81,60 M.

Für je 1 Kilogrm. Stärke wurden gezogen 59,16 Lproc.

Verwerthung des Roggens. Roggenmaische auf 3 Bottiche vertheilt.

Einmaischung auf 3 Bottiche:		
Kartoffeln 5200 Kilogrm. zu 17 Proc. = ...	884 Kilogrm. Stärke	
Roggen [2] 800 Kilogrm. zu 59 Proc. = ...	472 „ „	
Gerstenmalz zum Verzuckern 360 Kilogrm. zu 40 Proc. = .	144 „ „	
Desgl. zur Hefe 45 Kilogrm. zu 20 Proc. = ...	27 „ „	
Zusammen:	1527 Kilogrm. Stärke	
Davon werden gezogen 89560 Lproc. zu 50 M. für 10 000 Lproc. = .		447,80 M.
Schlempewerth von 5200 Kilogrm. Kartoffeln rund		40,00 „
Desgl. von 800 Kilogrm. Roggen zu 2 M. = ...		32,00 „
Gesammt-Einnahmen:		519,80 M.

1) Prüfung auf Fuselöl J. 1882. 904; 1884. 1033.

2) Im Henze ungeschroten gedämpft.

Ausgaben: wie oben für den Bottich 86,10 M. = .	258,30 M.	
5200 Kilogrm. Kartoffeln zu 1,56 M. = . . .	162,24 „	420,54 M.
Bleiben auf 800 Kilogrm Roggen		99,26 M.

Für 1 Kilogrm. Stärke gezogen 58,65 Lproc.

Nach solchen Literprocenten rechnet man im deutschen Spiritushandel, so zwar, dass man 10000 Literprocente (d. h. 100 Liter à 100 Proc.) als Einheit annimmt und auf sie die Preisnotirung bezieht.

Untersuchung. Um den **Alkoholgehalt des Branntweins**[1]) oder irgend einer destillirten alkoholhaltigen Flüssigkeit zu ermitteln, die jedoch wesentlich keine anderen Bestandtheile als Alkohol mit Wasser enthalten darf, bedient man sich der **Aräometer**.

Die Anwendung der Aräometer (Alkoholometer) beruht auf dem Principe, dass ein in eine Flüssigkeit getauchter Körper ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser verdrängt und von seinem Gewichte eben so viel verliert, als die verdrängte Wassermenge wiegt. Je nachdem nun die das Aräometer bildende Spindel mehr oder weniger in die Flüssigkeit einsinkt, erfährt man das spec. Gewicht derselben, aus welchem man dann den Gehalt an absolutem Alkohol findet. — Die Aräometer von Tralles und Richter sind die gebräuchlichsten. Mit Letzterem stimmt das von Stoppani überein. Beide sind Procentaräometer, d. h. sie geben durch die Zahl, bis zu welcher sie einsinken, an, wie viel der untersuchte Alkohol in 100 Th. reinem Alkohol enthält. Die Differenz beider rührt aber davon her, dass das Aräometer von Tralles Volumenprocente, das von Richter Gewichtsprocente angibt. Da die Eintheilung des Richter'schen Aräometers auf nicht ganz richtigen Voraussetzungen beruht, so ist das von Tralles vorzuziehen. Das Alkoholometer von Tralles ist im deutschen Reiche das gesetzliche Mittel zur Bestimmung des Alkoholgehaltes (bei 14,44° R.); in Oesterreich ist das Instrument ebenfalls eingeführt, nur mit dem Unterschiede, dass die Angaben auf die Temperatur von 12° R. (= 15° C.) sich beziehen.

Folgende Tabelle gibt eine Vergleichung der beiden Scalen unter einander und mit den wahren Gewichtsprocenten, mit dem entsprechenden specifischen Gewichte, bei einer Temperatur von 15°

Spec. Gewicht	Wahre Gewichtsprocente	Angebliche Gewichtsprocente nach Richter	Volumenprocente nach Tralles
0,990	4,99	5	6,23
0,981	11,11	10	13,73
0,972	18,12	15	22,20
0,964	24,83	20	30,16
0,956	29,82	25	36,50
0,947	35,29	30	42,12
0,937	40,66	35	48,00
0,926	46,00	40	53,66
0,915	51,02	45	58,82
0,906	54,85	50	62,65
0,899	60,34	55	67,96
0,883	64,79	60	72,12
0,872	69,79	65	76,66
0,862	74,66	70	80,36
0,850	78,81	75	84,43
0,838	83,72	80	88,34
0,827	88,36	85	91,85
0,815	92,54	90	95,05
0,805	96,77	95	97,55
0,795	99,60	100	99,75

1) Vgl. J. 1881. 819; 1882. 873, 888 u. 903; 1883. 951; 1884. 1032.

Die allgemein gebräuchlichen Alkoholometer sind genaue Volumenprocentalkoholometer und geben an, wie viel Volumen (Maasse) Alkohol in 100 Volumen der alkoholischen Flüssigkeit enthalten sind. Branntwein von 50° Tralles ist also Branntwein, welcher in 100 Liter 50 Liter Alkohol enthält oder aus welchem von 100 Liter 50 Liter Alkohol erhalten werden können. Zieht man in Betracht, dass beim Mischen von Alkohol und Wasser beträchtliche Verdichtung und Volumenverminderung stattfindet, dass 50 Liter Alkohol und 50 Liter Wasser nur 96,377 Liter Mischung geben, so ergibt sich, dass 100 Liter einer solchen Mischung nicht 50, sondern 51,88 Liter Alkohol enthalten.

Die Beziehungen der Brennerei zur Landwirthschaft.

Die Brennereirückstände. Die Beziehung, in welcher die Branntweinbrennerei zur Landwirthschaft und speciell zur Viehzucht steht, ist äusserst wichtig. Die Branntweinbrennerei hinterlässt Rückstände, welche sich vortrefflich als Viehfutter eignen; sie gewinnt aus den stärkemehlhaltigen Substanzen, welche sie verarbeitet, in der That nur den Alkohol, der durch die Gährung in der Maische sich gebildet hat und lässt alle durch die Gährung nicht veränderten ursprünglichen Nährstoffe der Kartoffeln und der Cerealien in concentrirter Form zurück. Es liegt nun auf der Hand, dass wenn in dem gewonnenen Produkt (Spiritus oder Branntwein), die zu dessen Produktion aufgelaufenen Kosten zurückerstattet werden, die Brennereirückstände kostenfrei erhaltene Futterstoffe sind, deren Produktion in den Vordergrund tritt, während der Branntwein die Stelle einer Nebenproduktion einnimmt.

Die Branntweinbrennerei aus Kartoffeln beruht, als landwirthschaftliches Gewerbe betrachtet, wesentlich auf einer chemischen Zerlegung der Kartoffelsubstanz in Futtermaterial und in ein Produkt von verhältnissmässig sehr concentrirtem Werth und grosser Haltbarkeit und Transportfähigkeit — in Schlempe und Spiritus (Rohspiritus). Eine richtige Beurtheilung, ob in einem gegebenen Falle die Brennerei in Verbindung mit der Landwirthschaft noch mit Vortheil betrieben werden kann oder nicht, ist nur möglich, wenn man die Grösse der Beziehung der Brennerei zur Viehwirthschaft und ebensowohl in Folge der vergrösserten Düngerproduktion als auch der Möglichkeit der Urbarmachung sandigen Bodens zum Kartoffelbau u. s. w. ins Auge fasst, und eine genaue und umfassende Berechnung des Aufwandes und des Ertrages anstellt und die Bilanz zwischen Ausgabe und Einnahme zieht. Den Aufwand bilden, wie S. 671 erwähnt, die Kosten für das Rohmaterial, die Arbeitslöhne, die Beaufsichtigung, das Brennmaterial, die Abnutzung der Geräthschaften, die Zinsen für das Anlage- und Betriebskapital und die Branntwein- (Malz-) und übrigen Steuern. Der Ertrag ist aus dem Spiritus (oder Branntwein) und der Schlempe zusammengesetzt. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass der Preis der Rohmaterialien zu den Hauptfaktoren gehört, welche den Ertrag der Brennerei bestimmen. Eine Vergleichung dieser Preise mit den Werthen des erzeugten Produktes — mit Hinweglassung der Produktionssteuer, die nur als Durchgangsposten zu betrachten ist — lehrt daher gleich von vornherein erkennen, ob in dem gegebenen Falle von einem Ertrage noch die Rede sein kann. Der zweite Theil des Ertrages besteht aus den Brennereirückständen, aus der Schlempe.

Schlempe.

Die Schlempe ist eine Flüssigkeit, in welcher sich unzersetztes Stärkemehl, Dextrine, Peptone, Proteïnsubstanzen, Fett, kleine Mengen von Maltose und Dextrose, Hülsen, Bernsteinsäure, Glycerin, Salze und Hefebestandtheile theils gelöst, theils suspendirt befinden. Ihr Gehalt an Trockensubstanz beträgt nur 4 bis 10 Proc. Diese Verschiedenheit ist eine Folge der verschiedenen Zusammensetzung des Rohmaterials, der verschiedenen Wassermenge, die man beim Maischen zusetzt und der ungleichen Wasseraufnahme der gegohrenen Maische während der Destillation und des Vergährungsgrades. Ritthausen analysirte Kartoffelschlempen mit folgenden Resultaten und das Verhältniss der Trockensubstanz zum Maischwasser war bei (I) 1 : 7,3, bei (II) 1 : 6, bei (III) 1 : 4,08, bei (IV) 1 : 4, bei (V) 1 : 3:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Stickstofffreie Substanzen	2,78	3,23	3,08	4,14	5,31
Proteïnsubstanzen . .	0,82	1,04	1,26	1,39	1,78
Cellulose	0,46	0,43	0,94	0,78	1,00
Asche	0,52	0,59	0,72	0,79	1,01
Wasser	95,40	94,71	94,00	92,9	90,9

Wenn in einer Brennerei Kartoffeln und Malz stets in gleicher Menge und von gleicher Beschaffenheit angewendet werden, die Maische gleiche Concentration besitzt und übrigens das

Verfahren stets dasselbe ist, muss die Schlempe immer ziemlich genau dieselbe Zusammensetzung haben. Es lässt sich annehmen, dass durchschnittlich $^3/_4$ der festen Bestandtheile der Schlempe Nährstoffe sind, dass das Verhältniss der stickstoffhaltigen Substanzen zu den stickstofffreien im Mittel = 1 : 3 ist, während es in den Kartoffeln wie 1 : 8 ist. Indem dieselben in Schlempe verwandelt werden, verlieren sie den grössten Theil ihres stickstofflosen Bestandes und werden dadurch zu einem proteïnreichen Futtermittel. In der Praxis schätzt man 150 bis 250 Kilogrm. Kartoffelschlempe = 50 Kilogrm. Heu.

Eingehend bespricht Märcker die Schlempefütterung (J. 1883. 955). Ein Thier soll z. B. täglich 80 Liter Schlempe mit einem Trockensubstanzgehalt von 6 Proc. und demnach einen Wassergehalt von 94 Proc. genossen haben; die tägliche Wasseraufnahme dieses Thieres würde demnach, da das Eigengewicht der Schlempe 1,014 beträgt in 81,12 Kilogrm. Schlempe 76,25 Kilogrm. Wasser betragen haben. Dasselbe Thier würde seinen Wasserbedarf durch täglich 30 Kilogrm. Trinkwasser gedeckt haben, es würde daher durch die Fütterung mit 80 Liter Schlempe, welche es anstandlos aufnahm, zu einem Mehrgenuss von 46,25 Kilogrm. Wasser gezwungen worden sein. Von diesen 46,25 Kilogrm. Wasser scheidet es indessen nur 40 Proc. = 18,5 Kilogrm. als Wasserdampf aus, zu deren Erzeugung, da 1 Kilogrm. Wasser von 37,5° zur Ueberführung von Wasserdampf in derselben Temperatur 580 W.-E. erfordert, ein Aufwand von 10 730 Wärmeeinheiten nothwendig wäre. Da endlich zur Erzeugung von 3900 W.-E. 1 Kilogrm. Kohlehydrat durch den Organismus verbrannt werden muss, so würden obige 10 730 W.-E. durch die Verbrennung von 2,75 Kilogrm. Kohlehydraten erzeugt werden. Bei einer Schlempefütterung von 80 Liter für Grossvieh werden somit 2,75 Kilogrm. Kohlehydrate rein zur Bewältigung des im Uebermaass zugeführten Wassers nutzlos geopfert, ohne zu irgend welchen Produktionszwecken im Thierkörper dienen zu können, während ein wasserärmer ernährtes Thier von dieser Menge für die Produktion von Körpersubstanz profitiren könnte. Der Vortheil eines Verfahrens der Schlempetrocknung würde unter diesen Verhältnissen auf der Hand liegen und man kann denselben in Geldwerthen zum Ausdruck bringen. 1 Kilogrm. Kohlehydrat besitzt nach mittleren Futterpreisen einen Werth von rund 8 Pf., und es berechnet sich hieraus eine Schädigung für die Produktion von 22 Pf. für das Haupt Grossvieh täglich, eine Schädigung, welche sich für eine Mästung von 150 Tagen schon auf 36 Mark belaufen würde. Es ist daher gewiss gerechtfertigt, bei einer solchen Sachlage die Schlempetrocknung zu erwägen.

Presshefe. Die Press- oder Pfundhefe[1]). Obgleich bei der Gährung der gehopften Bierwürze Hefe (Unter- und Oberhefe) in beträchtlicher Menge sich erzeugt und in den meisten Fällen angewendet werden kann, wo es sich um Alkoholgährung handelt, so ist sie doch zu gewissen Zwecken, z. B. zu der Bäckerei, ihres unangenehmen bitteren Hopfengeschmackes wegen im ungereinigten Zustande nicht anzuwenden. Sucht man die Entfernung der bittern Bestandtheile durch Auswaschen zu erreichen, so geschieht dies immer auf Kosten ihrer Wirksamkeit. Ausserdem ist die Hefenproduktion bei der Bierbrauerei durchaus Nebensache und alle Rücksichten auf Menge und Güte der Hefe müssen gegen die nämlichen Rücksichten gegen das Bier in den Hintergrund treten. Es war daher in der Natur der Sache begründet, dass man die Hefenfabrikation als besondern und eigenthümlichen Gewerbszweig entstehen liess und damit zugleich für das so wichtige Produkt eine Quelle schuf, welche es reichlicher und besser, und namentlich auch wirthschaftlich vortheilhafter producirte. Obgleich auch die Hefenfabrikation ihr Produkt nicht selten durch den Process der Alkoholgährung erzeugt, so sucht man

1) Vgl. J. 1876. 794; 1878. 966; 1879. 920; 1880. 695; 1881. 736 u. 789; 1882. 801; 1883. 829; 1884. 919 u. 942.

doch, die Hefe zum Hauptprodukt zu machen und die Gährung in dieser Richtung einzuleiten und auszuführen.

Eine Zurückführung der Darstellung der Presshefe auf ihre naturgesetzliche Grundlage ist durch genauere Erforschung der Natur der Hefe und ihrer Fortpflanzungsverhältnisse (vergl. S. 592) ermöglicht worden. Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, ist die Hefenerzeugung der Cultur von Pflanzen an die Seite zu stellen; man pflanzt kräftige Hefenzellen in einen Boden, der die Bedingungen der Hefenpflanzenentwickelung darbietet und die nöthigen Nährstoffe in genügender Menge enthält. Nach einer durch die Praxis bestätigten Ansicht bieten Lösungen von Proteïnsubstanzen namentlich von Kleber und Peptonen der Cerealien ein höchst geeignetes Nahrungsmittel der Hefenzellen dar. Man maischt Gerstenmalzschrot (1 Th.) mit Roggenschrot (3 Th.) auf die gewöhnliche Weise ein und kühlt die Maische mit dünner Schlempe. Auf 100 Kilogrm. Schrot setzt man 0,5 Kilogrm. Natriumcarbonat hinzu und hierauf 0,35 Kilogrm. Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und setzt die Maische mit Hefe in Gährung. Aus der stark gährenden Flüssigkeit nimmt man mit Hülfe eines Schaumlöffels die Hefe ab, schlägt sie durch ein leinenes Tuch oder durch ein Sieb und lässt das Durchgegangene im kalten Wasser absitzen. Der Absatz wird gepresst, bis er einen steifen, knetbaren Teig bildet, den man zur besseren Entwässerung gewöhnlich mit 4 bis 10 (zuweilen sogar bis zu 24) Proc. Kartoffelstärkemehl versetzt. Zuweilen entfernt man das Wasser aus der Presshefe dadurch, dass man dieselbe auf eine absorbirende Unterlage bringt oder dadurch, dass man sie schleudert, oder endlich durch die Anwendung der Filterpresse. Die Rolle des Natriumcarbonats scheint zu sein, die Kleberbestandtheile aus den Cerealien zu lösen, die der Schwefelsäure, ebenfalls die Löslichkeit des Klebers zu befördern, die Milchsäurebildung zu verhüten, die nur auf Kosten des Stärkemehls vor sich gehen könnte und einen Ausfall an Spiritus zur Folge haben würde, und endlich zur Beschleunigung der Abscheidung der Hefekügelchen beizutragen. Für die Praxis der Hefenfabrikation sind, ihre Richtigkeit vorausgesetzt, die Beobachtungen von Pasteur u. A. von Wichtigkeit, dass Hefensporen in einer proteïnfreien Flüssigkeit, nämlich in einer mit Ammontartrat, Kaliumphosphat, Gyps und Magnesiumphosphat, versetzten Zuckerlösung sich zu Hefenzellen entwickeln können. Die Lebensthätigkeit der Hefe nimmt demnach das Material zum Aufbau neuer Zellen, wie höher organisirte Pflanzen auch aus der anorganischen Natur, den nöthigen Stickstoff aus dem Ammoniak, den Kohlenstoff aus der bei der Zersetzung des Zuckers sich bildenden Kohlensäure. Was die Ausbeute an Presshefe betrifft, so kann man auf 100 Kilogrm. Roggen, einschliesslich des erforderlichen Malzschrotes etwa 15 bis 16 Kilogrm. fertige Hefe rechnen. Da die wirkliche Menge der eigentlichen Hefe oder der stickstoffhaltigen Substanz in der Presshefe höchstens 20 Proc. beträgt, so wird bei der Hefefabrikation der Nahrungswerth der Schlempe, was deren stickstoffhaltige Substanz betrifft, nur wenig geschmälert.

Zur Prüfung der Hefe[1]) mischt man eine Probe mit Zuckerlösung und bestimmt die entwickelte Kohlensäure gewichtsanalytisch oder maassanalytisch.

Kunsthefe. Es sei hier noch die Kunsthefe erwähnt, welche wesentlich nur den Gährungsprocess der gährenden Maische oder Würze von heute auf die zu stellende Maische oder Würze vom folgenden Tage übertragen soll und für die Spiritusfabrikation dasselbe ist, was der Sauerteig für die Brotbäckerei. Es gibt unzählige Vorschriften zur Bereitung von Kunsthefe und künstlichen Gährungserregern überhaupt; so weit man dieselben kennt, lassen sie sich auf folgende Fälle zurückführen: 1) es wird einfach die Maische mit einem kleinen Theile in voller Gährung begriffener Maische des andern Tages gestellt (ähnlich der Bereitung von gekräustem Bier S. 637); 2) es wird von der in voller Gährung befindlichen Maische ein kleiner Theil des flüssigen Theiles mit Hülfe eines Hebers gezogen, diese Portion in Gährung versetzt und damit die Maische des nächsten Tages gestellt; 3) sobald in der zuletzt gestellten Maische die Hefenbildung am kräftigsten ist, mischt man einen Theil der an der Oberfläche abgeschiedenen Hefe mit der zu stellenden Maische, deren Temperatur man bis zu der zur Gährung erforderlichen erhöht. Nach Verlauf weniger Stunden kann diese Maische zum Stellen verwendet werden. Handelt es sich um Bereitung von eigentlicher Kunsthefe, so macht man wie bei der Fabrikation von Presshefe einen Ansatz von Malz- und Fruchtschrot mit Wasser, Schlempe oder frischer Kartoffelmaische, die man entweder mit Bierhefe oder mit Mutterhefe, d. h. einem zurückbleibenden Reste derselben Kunsthefe anstellt.

1) J. 1881. 750; 1882. 812; 1883. 931; 1884. 931.

Statistik[1]. Materialverbrauch der Brennereien innerhalb des Reichssteuergebiets.

Verarbeitete Materialien		1877/78	1878/79	1879/80	1880/81	1881/82	1882/83
Kartoffeln	hl	23 527 366	25 855 690	21 584 163	1 596 492	2 452 668	2 246 859
	100 kg	141 186	105 905	407 491	18 620 680	27 103 825	22 234 258
Getreide, Mehl Stärke	hl	4 455 677	4 374 059	4 968 538	921 990	438 546	389 620
	100 kg	213 724	183 879	348 055	4 158 933	3 779 595	3 293 319
Melasse	hl	321 877	221 071	295 940	1 699	358	244
	100 kg	609 360	630 059	731 866	878 503	684 104	424 719
Rüben	hl	248	—	1 478	3	—	1 020
	100 kg	—	—	1 251	591	1 803	6 895
Brauereiabfälle, Glattwasser, Hefenbrühe, Kühlschleim	hl	81 311	83 997	86 929	85 701	91 338	96 187
	100 kg	87	—	188	415	357	198
Kernobst und Kernobsttreber	hl	58 078	44 387	54 523	40 343	109 159	40 740
Steinobst	hl	149 403	88 743	95 715	141 528	85 260	79 245
Wein, Weinhefe, Weintreber	hl	602 925	509 458	216 816	139 479	434 901	328 216

Es ist i. J. 1882/83 der Branntweinsteuerbetrag im Reichssteuergebiet von etwa 64 000 000 Mark auf etwa 58 800 000 Mark gesunken. Berechnet man hieraus annäherungsweise die Spiritusproduktion in den beiden letzten Jahren, indem man einen Steuerbetrag von 16 Mark für den Hektoliter 100procentigen Spiritus zu Grunde legt, so ergibt sich eine Abnahme der Produktion des letzten Etatsjahres gegen das Vorjahr von 4 000 000 Hektoliter auf 3 675 000 Hektoliter. Die Hauptergebnisse des Waarenverkehres des Deutschen Zollgebietes mit dem Auslande i. J. 1883 sind:

Waarengattung	Einfuhr 100 Kilogrm.	Ausfuhr 100 Kilogrm.
Weizen	6 419 100	807 580
Roggen	7 770 456	121 338
Hafer	2 600 763	418 226
Gerste	3 215 072	828 241
Mais	1 771 897	3 274
Malz	576 710	102 377
Kartoffeln	361 215	3 409 402
Hopfen	16 945	75 027
Reis zur Stärkefabrikation	125 034	—
Stärke	16 126	73 059
Kraftmehl, Puder, Arrowroot	3 383	191 367
Särkegummi	2 360	13 300
Melasse	4 370	190 606
Traubenzucker, Glykose, Stärkezucker, Stärkezuckersyrup, Kartoffelsyrup	85	174 314
Bier aller Art, auch Meth	135 374	1 332 086
Arrak, Rum, Franzbranntwein	40 128	1 963
Versetzter Branntwein	3 952	4 993
Anderer Branntwein aller Art	4 474	643 420
Hefe aller Art mit Ausnahme der Weinhefe	3 763	23 880
Essig	1 989	64 445
Wein und Most in Fässern	522 036	124 629
Schaumwein in Flaschen	30 886	14 112
Anderer Wein in Flaschen	8 585	48 780

1) J. 1881. 825; 1882. 907; 1883. 962; 1884. 1037.

Die Steuerfreiheit des Branntweins zu gewerblichen Zwecken ist für das Deutsche Reich (mit Ausnahme von Bayern, Württemberg, Baden und Elsass-Lothringen) unterm 23. December 1879 beschlossen (J. 1880. 423).

Brotbäckerei.

Brotbereitung. Der Zweck der Brotbereitung[1]) ist, das Mehl der Cerealien durch Abänderung seiner chemischen und physikalischen Beschaffenheit in den Zustand zu versetzen, in welchem es am leichtesten zwischen den Zähnen zerkleinert, mit Speichel getränkt und dadurch am besten verdaut wird. Rührt man Mehl mit Wasser zu einem Teig an, so erhält man nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur eine Art Kuchen, der die Stärkemehlkörner unverändert und unlöslich enthält und nur schwer verdaut wird, abgesehen davon, dass er durch seinen faden Geschmack den Appetit nicht reizt. Wird zum Trocknen die Temperatur des Siedepunktes des Wassers benutzt, so gleicht der Kuchen getrocknetem Kleister, welcher der Verdauung grosse Hindernisse entgegensetzt. Wirkt diese Temperatur nur auf die Oberfläche, aber nicht in das Innere des Teiges, so wird letzterer eine Beschaffenheit haben, welche in der Mitte steht zwischen mehliger und glasiger; von dieser Art ist der Schiffszwieback, der immer als ein stark ausgetrockneter Teig betrachtet werden kann und vor dem gebackenen Brote den Vorzug grosser Haltbarkeit, den Nachtheil dagegen eines faden Geschmackes und der Schwerverdaulichkeit hat. Durch das Backen will man nun zweierlei erreichen, einmal soll die eigentliche Brotmasse soweit erhitzt werden, dass das Stärkemehl in den aufgeschlossenen Zustand, in Kleister übergehe, der Teig sich aber nicht in eine feste spröde oder wässerige Masse verwandele, sondern sich aufblähe und nach dem beendigten Backprocesse von der bekannten lockeren und schwammigen Beschaffenheit erscheine. Ferner will man durch das Backen die Oberfläche des Brotes rösten und dieselbe dadurch in die Rinde oder Kruste überführen, wodurch nicht nur dem Brot der charakteristische Wohlgeschmack, sondern auch die Eigenschaft ertheilt wird, sich längere Zeit so ziemlich unverändert aufbewahren zu lassen. Das Mittel zur Auflockerung des Teiges ist meist die geistige Gährung, die man durch Zusatz von Gährungsmitteln (Fermenten), entweder Sauerteig oder Hefe, einleitet; ein kleiner Theil der Stärke des Mehles geht in Dextrose (oder Maltose) über, die in Alkohol und Kohlensäuregas zerfällt, letzteres sucht zu entweichen, wird aber daran durch die Zähigkeit des Mehlteiges verhindert. Der nebenbei erzeugte Alkohol kommt wenig in Betracht, das als Gährungsprodukt zugleich entstandene Glycerin bleibt dem Brote einverleibt. Aus Weizenmehl und Hefe erhält man das Weissbrot, aus Roggenmehl und Sauerteig das Schwarzbrot. Ausser mit Mehl stellt man Brot auch mit ganzem Korn und aus Schrot (Schrot- oder Kleienbrot) dar.

Die Details der Brotbäckerei. Die Rohstoffe der Brotbäckerei sind Mehl, Wasser und Gährungsmittel, ausserdem Salz, Gewürze und dergl. Die Zusammensetzung der wichtigeren Mehlsorten ist folgende:

	a.	b.	c.	d.
Wasser	15,54	14,60	14,00	11,70
Albumin	1,34	1,56	1,20	1,24
Pflanzenleim	1,76	2,92	3,60	3,25
Caseïn	0,37	0,90	1,34	0,15
Fibrin	5,19	7,36	8,24	14,84
Kleber	3,50	—	—	—

1) *Literatur:* K. Birnbaum, Das Brotbacken, Braunschweig 1878. J. 1880. 533 u. 539; 1881. 564; 1882. 677; 1883. 658; 1884. 726.

	a.	b.	c.	d.
Zucker (Dextrose u. Maltose)	2,33	3,46	3,04	2,19
Gummi	6,25	4,10	6,33	2,81
Fett	1,07	1,80	2,23	5,67
Stärke	63,64	64,28	53,15	58,13
Sand	—	—	6,85	—

a. Weizenmehl, b. Roggenmehl, c. Gerstenmehl, d. Hafermehl. Ausser diesen Mehlsorten finden Mais-, Bohnen-, Erbsenmehl u. dgl. zur Brotbereitung örtliche Anwendung. Die Asche des Weizenmehles beträgt 1,03 bis 1,5 Proc. Die Asche besteht aus 49,7 Proc. Phosphorsäure, 31,8 Proc. Kali, 14,7 Proc. Magnesia, 4,2 Proc. Kalk u. s. w.

Die einzelnen Arbeiten der Brotbereitung sind folgende:

Das Anmachen des Teiges und das Kneten.

1. Das Anmachen des Mehles mit Wasser zu einem Teige ist die erste Arbeit beim Backen. Es hat zum Zweck, das Dextrin, den Zucker des Mehles (Dextrose), dessen Menge während des Anmachens durch die diastatische Wirkung gewisser Proteïnstoffe auf das Stärkemehl in Folge von Bildung von Maltose vermehrt wird, einige eiweissartige Stoffe aufzulösen und im aufgelösten Zustande als Peptone die unlöslichen Bestandtheile des Mehles, namentlich den Kleber, aber auch das Stärkemehl zu durchdringen, aufzuweichen und aufzulockern. Mit dem Wasser setzt man zugleich das Gährungsmittel, den Sauerteig oder die Hefe (Presshefe) zu, je nachdem Schwarzbrot oder Weissbrot dargestellt werden soll.

Unter dem Sauerteig (in Süddeutschland Frischel) versteht man diejenige Menge des in Gährung begriffenen Teiges, der bis zum nächsten Backen aufgehoben wird; er besteht aus einem Gemenge von Mehl und Wasser, in welchem ein Theil des Stärkemehls unter dem Einflusse der in Fermente (Hefe und Milchsäureferment) umgewandelten Proteïnstoffe des Mehles zum Theil in Dextrose und als solcher in die geistige Gährung und Essiggährung, zum grössten Theile aber in die Milchsäuregährung übergegangen ist. Der Sauerteig wirkt in dem Teige gährungsfortpflanzend und auf dieselbe Weise, wie gährende Würze unter süsser Würze, d. h. wie Hefe. Der vom vorigen Backen zurückgehaltene Teig heisst Grundsauerteig (oder auch blos Grundsauer). Nach längerem Liegen ist der Sauerteig nicht mehr geeignet, gährungserregend zu wirken und geht nach und nach in Fäulniss über. Ueber das Verhältniss, in welchem man den Sauerteig zum Mehlteige setzt, lässt sich nichts Bestimmtes angeben, da dasselbe von der Art des herzustellenden Brotes, dem Säuregrad und der Beschaffenheit des Sauerteiges u. s. w. abhängig ist. Man rechnet gewöhnlich auf 100 Th. Mehl 4 Th. Sauerteig, oder auch auf 80 Th. Brot 3 Th. Sauerteig. Handelt es sich um Weissbrot, so rechnet man auf 100 Th. Mehl 2 Th. Presshefe. Das Anmachen des Mehles geschieht mit lauwarmem Wasser von 21 bis 37°.

Kneten.

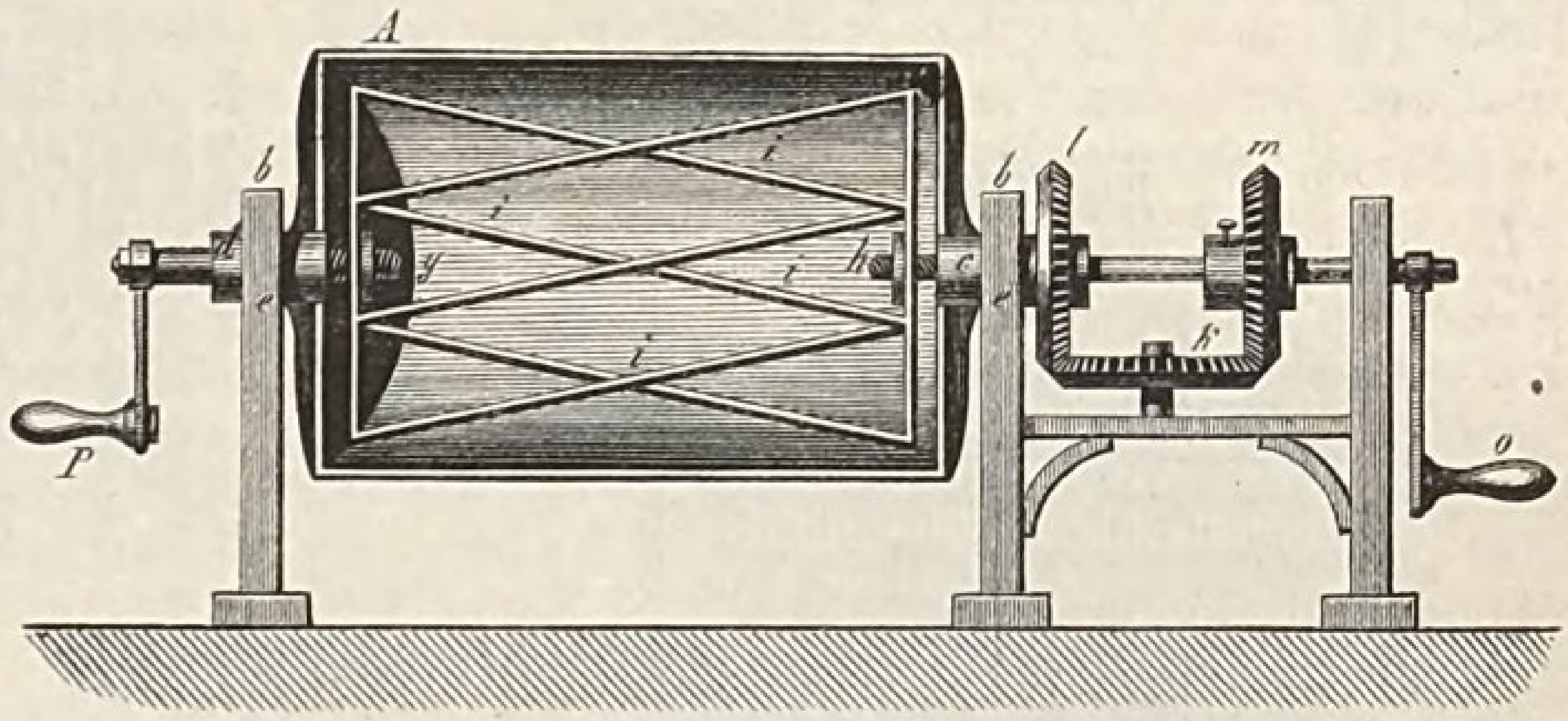
2. Kneten und Gährenlassen. Der so erhaltene dünne Teig, aus Mehl, Wasser und Ferment bestehend, bleibt, mit Mehl bestreut, an einem mässig warmen Orte einige Zeit, meist über Nacht, stehen. Hierbei tritt die Brotgährung ein, indem das Ferment auf die Dextrose des Teiges einwirkt; in Folge der Kohlensäureentwickelung hebt sich der Teig (er geht auf). Dem aufgegangenen Teige verleibt man durch Kneten Mehl ein, weil er für sich zu wenig Consistenz hat, um verbacken werden zu können. Verfährt man nach der gewöhnlichen Art, nach welcher man zuerst nur ein Drittheil des Mehles mit dem Wasser anmacht, so knetet man dann die übrigen zwei Drittheile und das zur Bildung eines normalen Teiges erforderliche Wasser ein. Nach dem Kneten bestreut man den Teig mit Mehl und lässt ihn an einem warmen Ort nochmals aufgehen, wozu kaum halb so viel Zeit, als zu dem ersten Gähren nöthig ist. In den meisten Bäckereien lässt man gegenwärtig das zweite Gähren weg und schreitet sofort nach dem Kneten zum Auswirken, d. h. man bringt den Teig in die gebräuchliche Form von Brot.

Durch das Auswirken wird der Teig zusammengedrückt und muss daher von Neuem an einem warmen Orte kurze Zeit der Gährung überlassen werden, um sich wieder zu heben (das Zurichten). Das Volumen des Teiges nimmt bis auf das Doppelte zu. Haben sich die Brote genügend gehoben und hauchen sie einen eigenthümlich geistigen Geruch aus, so ist es Zeit, die Gährung durch das Backen zu unterbrechen. Da während des Backens die Brote durch

Verdampfung des Wassers beträchtlich an Gewicht verlieren, so muss man soviel Teig mehr nehmen. Das Gewicht des Teiges, welches zu einem Brote von bestimmtem Gewichte genommen werden muss, ist nach der Grösse des Brotes verschieden, und zwar im Verhältniss um so grösser, je kleiner das Brot ist. Je nach der Grösse des Brotes verliert der Teig beim Backen bis zu 25 Proc. an Gewicht. Der Grund davon liegt darin, dass, je kleiner das Brot ist, es desto mehr Kruste hat im Verhältniss zur Krume, dass ferner die Kruste weniger Feuchtigkeit enthält als die Krume.

Knetmaschinen. Das Kneten des Brotteiges mit den Händen und Armen ist eine überaus anstrengende Arbeit; es wurde deshalb längst der Gedanke erweckt, die Arbeit des Knetens Maschinen zu übertragen. Obgleich es unmöglich ist, die Handarbeit durch Maschinen dort verrichten zu lassen, wo der Tastsinn in Betracht kommt und die Knetmaschinen eine allgemeine Anwendung nicht finden konnten, so haben sie sich doch in allen Brotfabriken bewährt, wo es sich um die Herstellung von nur einer Brotsorte handelte. Von den vielen im Laufe der Zeit aufgetauchten Knetmaschinen sei nur die folgende von Clayton (Fig. 304) angeführt. Die Teigbestandtheile werden in den cylindrischen Backtrog *A* gebracht; er ruht auf dem Gestelle *b* mittels der hohlen Zapfen *c* und *d*, welche sich in den Lagern *e* drehen. Im Innern des Cylinders ist ein Rahmen *f* angebracht, der um die Zapfen *g* und *h* gedreht werden kann. Die beiden Hälften dieser Rahmen sind durch schräge Messer *i* mit einander verbunden, welche beim Umdrehen des Troges den Teig bearbeiten. Die Bewegung des Troges und des Rahmens erfolgt in entgegengesetzter Richtung. Die Kurbel *o* ist mit der Axe des äusseren Troges, die Kurbel *p* mit dem inneren Rahmen verbunden. Indem beide Kurbeln in entgegengesetzter Richtung gedreht werden, bewegen sich Trog und Rahmen gegen einander. Das Drehen kann auch durch einen einzigen Menschen mittelst einer Kurbel verrichtet werden, indem die Welle *h* der Kurbel *o*, welche mit dem inneren Rahmen durch die hohle Axe verbunden ist und denselben bei der Umdrehung mitnimmt, ein conisches Rad *m* enthält, das in das Rad *k* eingreift, welches wieder ein mit dem hohlen Zapfen des Troges verbundenes Rad *l* umtreibt; es muss daher, wenn das Rad *m* nach rechts sich dreht, das Rad *t* links umlaufen.

Fig. 304.



Backofen. 3. Backen. Die Umwandlung des aufgegangenen und ausgewirkten Brotteiges in Brot geschieht durch das Backen in dem Backofen, dessen gewöhnlichste Art aus einem runden oder ovalen, mit Gewölbe überspannten Herde besteht. Der Ofen ist aus Backsteinen und Lehm aufgemauert, die Sohle des Herdes mit Ziegelsteinen belegt oder aus Lehm geschlagen. Das Ofengewölbe von elliptischer Gestalt muss möglichst niedrig sein, um die Wärme gut reflektiren zu können.

Weit vortheilhafter sind natürlich die Oefen mit Unterfeuerung, welche bei wenig Brennstoffverbrauch und grösserer Reinlichkeit ein ununterbrochenes Arbeiten gestatten. Beim Ofen von Seidel z. B. ruht der Backraum *A* (Fig. 305 bis 307 S. 680) auf parallele Kanäle bildenden Steinen, während der eigentliche Backherd durch Steinwürfel in einiger Entfernung von der Sohle gehalten wird, so dass der Hohlraum *w* entsteht. Zu beiden Seiten des Backraumes *A* werden die Kanäle *z* gebildet, durch welche die in dem Raume *w* durch die in den Kanälen *i* hinziehenden Feuergase erhitzte Luft aufsteigt und in den Backraum *A* eintritt. Die Sohle des Raumes *c* ist an beiden Seiten mit einer Oeffnung versehen, die mittels durch Handhebel *h* stellbare Klappen *v* verschlossen werden kann und durch welche die Hitze nach beendigter Feuerung direkt in den Hohlraum *w* bezieh. *A* geleitet werden kann. An die Kanäle *i*, unter welchen sich im hinteren Theile des Ofens ein Reinigungskanal *x* quer hinzieht, schliessen sich die an der Backraumrück-

wand aufsteigenden Kanäle *c* an, welche bis zu den über der von Längs- und Quereisenträgern getragenen Backraumdecke liegenden Kanälen *a* mit Reinigungsöffnungen *y* führen. Die Kanäle *c* und *a* sind derart eingerichtet, dass die in je zwei Kanälen *i* und *c* hinstreichende Hitze in je einem der Kanäle *a* nach vorn geht, dort umkehrt und in

Fig. 305.

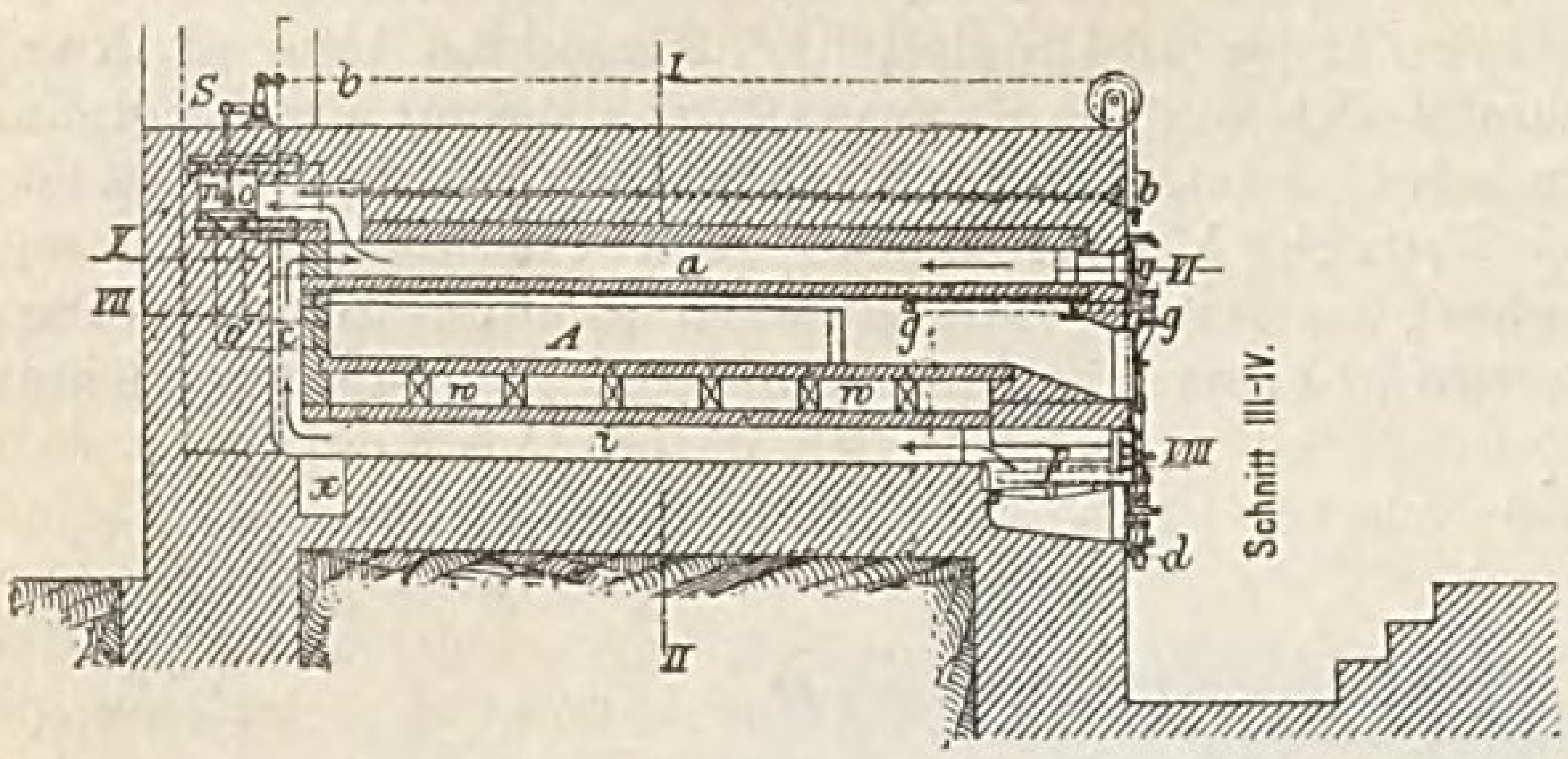


Fig. 306.

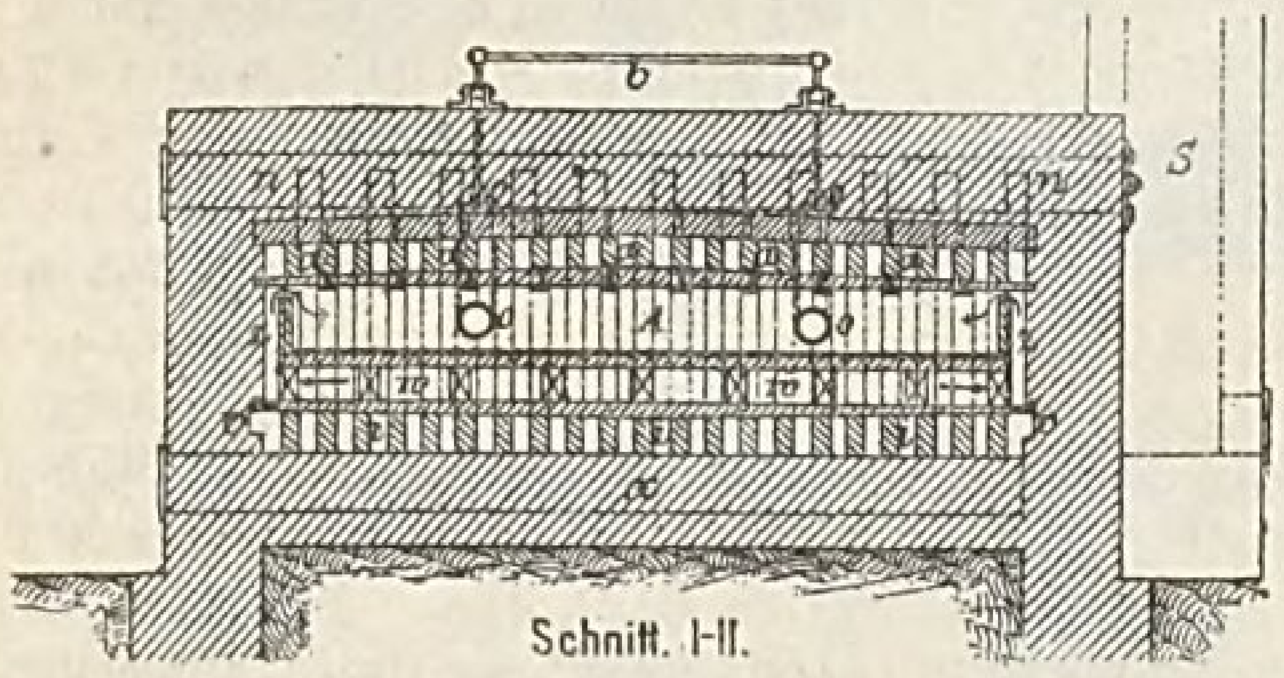
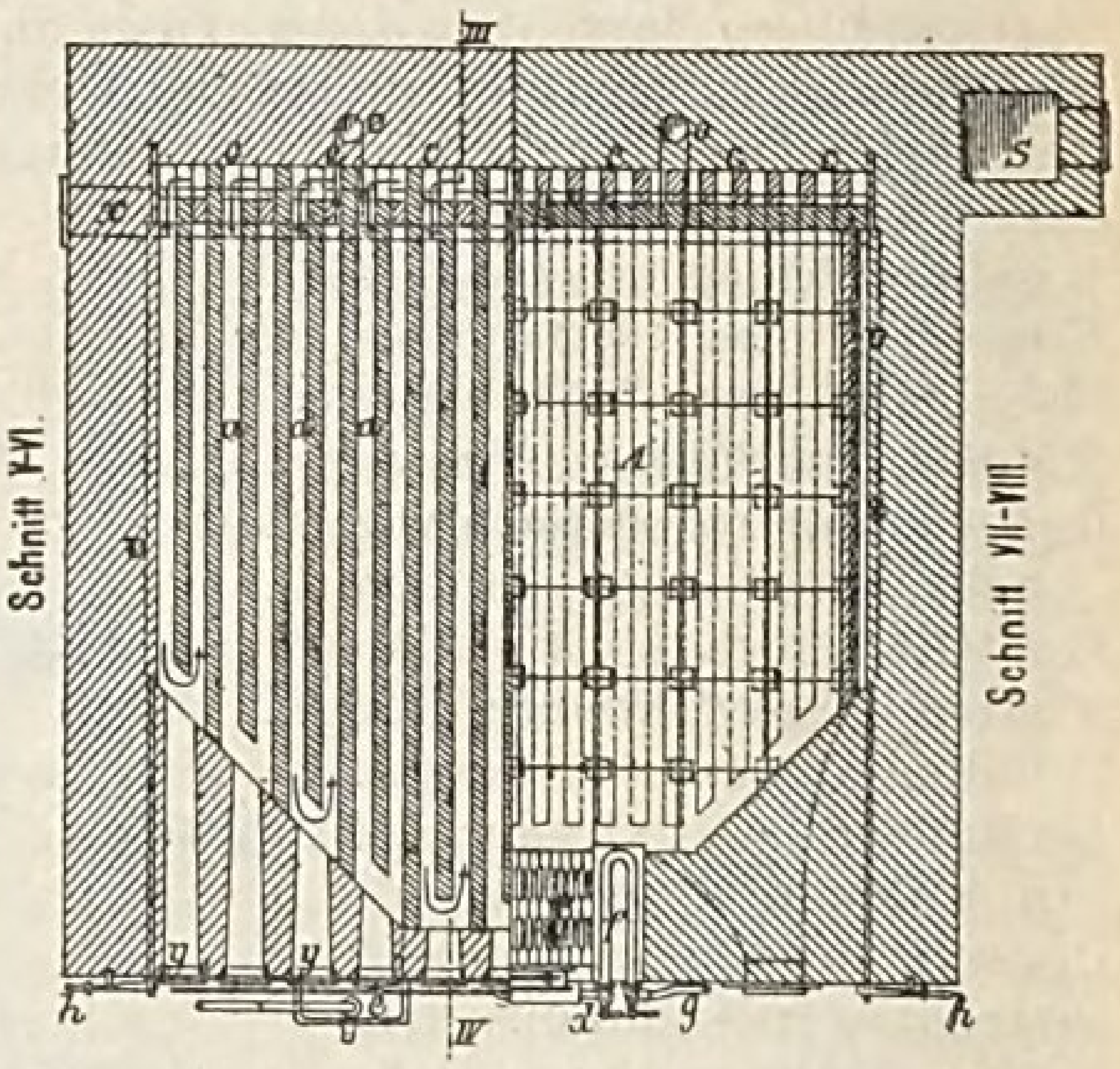


Fig. 307.



einem zweiten der Kanäle *a* nach hinten streicht, wie linksseitig in Fig. 307 durch Pfeile angegeben ist, um in den in den Schornstein *S* einmündenden Sammelkanal *n* zu entweichen. Von der Wasserpfanne *e* führt ein Rohr *d* nach dem Dampfentwickler *f*. Das Rohr *g* bringt den Dampf in den Backraum *A*, während die in den Sammelkanal *n* ausmündende Dampfableitung *o* durch Kegelventile und Zugvorrichtung *b* geregelt wird.

Die zum Backen geeignete Temperatur des Ofens beträgt 200 bis 225°. Vor dem Einschieben bestreicht man die Oberfläche der Brote mit Wasser, in welches man etwas Mehl eingerührt hat, um das Aufspringen der Kruste in Folge zu schneller Einwirkung zu hoher Temperatur zu verhindern; die Hitze wirkt nun zuerst auf die Feuchtigkeit, so dass die Oberfläche vor zu hoher Temperatur geschützt ist. Die Wasserdämpfe, womit der Backofen sich nach und nach anfüllt, sind, um eine Ueberführung von Stärke in Dextrin an der Oberfläche des Brotes hervorzurufen und dadurch eine glatte Kruste zu erzeugen, unerlässlich. Die zum Ausbacken erforderliche Zeit richtet sich nach der Grösse, der Form und der Art des Brotes. Je mehr das Brot sich der Kugelform nähert, je kleiner mithin die Oberfläche im Vergleich zum Inhalt ist, eine desto längere Backzeit ist nöthig. Schwarzbrot erfordert längere Zeit als weisses.

Ersatzmittel des Fermentes.

E r s a t z m i t t e l d e s F e r m e n t e s f ü r d i e B r o t g ä h r u n g. Das Wesentliche der Brotbereitung beruht darauf, dass das mit Wasser zu einem Teige verbundene Mehl durch den Umstand, dass in dem gegohrenen Brote der Kleber gleichsam ein Skelett oder ein zellenförmiges Gewebe bildet, durch welches das Entweichen der Kohlensäure verhindert wird, die bekannte poröse und schwammige Beschaffenheit erhält, welche zur Verdaulichkeit des Brotes erforderlich ist. Diese Beschaffenheit wird nun dem Brote zum Theil auf Kosten eines Theiles der Stärke des Mehles ertheilt, die sich erst in Malzzucker und dann durch Gährung in Alkohol, kleine Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure und Kohlensäure umwandelt. Es war daher schon längst das Streben der Techniker, die Brotgährung und somit auch den Zusatz von Hefe und Sauerteig zu umgehen und dem Teige die erforderliche lockere Beschaffenheit durch eine in dem Teige selbst vor sich gehende Gas- oder Dampfbildung zu geben, da jeder luft- oder dampfförmige Stoff auf passende Weise in dem Teige vertheilt, sich ebenso wie die während des Aufgehens sich entwickelnde Kohlensäure verhalten wird. Das A m m o n s e s q u i c a r b o n a t (Hirschhornsalz), dem Teige in kleiner Menge einverleibt, kann zum Aufgehen desselben bei-

tragen, einmal, indem die Säure, welche in keinem Teige fehlt, mit dem Ammoniak zusammentritt und Kohlensäure frei macht, das andere Mal, indem das kohlensaure Ammoniak in der Hitze des Backofens Dampfgestalt annimmt und somit das Auflockern des Teiges bewirkt. Natriumbicarbonat und Salzsäure sind wiederholt vorgeschlagen und von J. Liebig warm empfohlen worden, um in dem Teige selbst die zum Aufgehen desselben nöthige Kohlensäure zu entwickeln ($NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$), wobei das zugleich entstandene Kochsalz in dem Teige bleibt. Auf 100 Kilogrm. Schwarzmehl nimmt man 1 Kilogrm. Natriumbicarbonat, 4,25 Kilogrm. Salzsäure von 1,063 spec. Gewicht (= 13 Proc. HCl), 1,75 bis 2,0 Kilogrm. Kochsalz und 79 bis 80 Liter Wasser; man erhält 150 Kilogrm. Brot[1]). Vortheilhafter ist das gleichfalls von Liebig empfohlene Backpulver *(Yeast-Powder* der *Baking Powder for making Household Bread)* von Horsford in Cambridge (Massachusetts). Dieses Pulver besteht aus einem Säurepulver (saurem Calciumphosphat gemengt mit saurem Magnesiumphosphat) und einem Alkalipulver (einem Gemisch von 500 Grm. Natriumbicarbonat und 443 Grm. Chlorkalium). Auf 100 Kilogrm. Mehl kommen 2,6 Kilogrm. Säurepulver und 1,6 Kilogrm. Alkalipulver zur Anwendung. Während des Knetens setzen sich Natriumbicarbonat und Chlorkalium zunächst in Chlornatrium und Kaliumbicarbonat um, welches letztere hierauf durch das saure Phosphat unter Freiwerden von Kohlensäure zersetzt wird. In den Vereinigten Staaten und auch in England kommt Mehl unter dem Namen *Self raising flour* im Handel vor, welches mit dem Kohlensäure entwickelnden Salzgemische versehen ist und demnach direkt beim Anmachen mit Wasser einen lockeren Teig gibt. — Durch Anwendung des Backpulvers ist man in den Stand gesetzt, innerhalb zweier Stunden aus Mehl fertiges Brot zu bereiten und erhält dabei 10 bis 12 Proc. Brot mehr als nach dem gewöhnlichen Backverfahren. Reines Kohlensäuregas dem Teige zuzumischen, um demselben die Beschaffung eines durch Gährung gehobenen Teiges zu ertheilen, ist wiederholt versucht, bis jetzt aber noch nicht befriedigend gelöst. Das Kneten des Teiges geschieht in einem verschlossenen Cylinder, aus welchem die Luft ausgepumpt wird und in welchen man sodann unter starkem Druck Kohlensäuregas eintreibt, welches während des Knetens von dem dem Mehle zugesetzten Wasser absorbirt wird. Hat das Kneten genügend stattgefunden, so öffnet man eine unter dem Knetcylinder befindliche Röhre, durch welche der Teig sodann durch den Gasdruck ausgetrieben wird. Man schneidet ihn beim Austritt aus der Röhre stückweise ab und bringt die so gebildeten Laibe sofort in den Backofen. Indem die von dem Wasser des Teiges absorbirte Kohlensäure nun wieder entweicht, bläht sie den Teig auf. — Die Behauptung, dass das mit reiner Kohlensäure dargestellte Brot einen andern und zwar faden Geschmack besitze, als das auf gewöhnliche Weise mit Gährung erhaltene, scheint nicht ungerechtfertigt zu sein, da in letzterem geringe Mengen der geistigen Produkte der Gährung, namentlich Alkohol[2]), zurückbleiben, die namentlich bei frischem Brote durch Geschmack und Geruch wahrzunehmen sind. Es ist auch nicht zu vergessen, dass der bei der Brotgährung sich bildende Alkohol, indem er durch die Hitze des Backofens in Dampf verwandelt wird, neben der Kohlensäure zur Auflockerung des Brotes beiträgt. Pflegt man ja in der Feinbäckerei bei Backwerken aus Mehl, Fett und Eiweiss zum Auflockern des Teiges eine alkoholische Flüssigkeit allein (Weingeist oder Rum) anzuwenden.

Brotausbeute. Was die Ausbeute an Brot aus einer bestimmten Menge Mehl anbelangt, so geben 100 Kilogrm. Mehl, je nach der Beschaffenheit desselben, 125 bis 135 Kilogrm. Brot.

Der Gehalt des frischen Weizenbrotes an Dextrin und löslicher Stärke beträgt 9 Proc., an Stärke 40 Proc., an Proteïnstoffen 6,5 Proc., an Wasser 40 bis 50 Proc. Neugebackenes Brot besitzt, wie allbekannt, eine eigenthümliche Weichheit und Zähigkeit; nach einigen Tagen verliert es diese Weichheit und wird krümelnd und anscheinend trocken und heisst in diesem Zustande altbacken. Meist ist man der Ansicht, dass diese Veränderung in der Abnahme des Wassergehaltes ihren Grund habe. Dies ist aber unrichtig, da nach Versuchen von Boussingault altbackenes Brot ebenso viel Wasser als frisches enthält. Die Veränderung besteht allein in einem besonderen Molekularzustande des Brotes, welcher bei dem Altbackenwerden eintritt.

Verunreinigung des Brotes. Wenn das zur Brotfabrikation angewendete Mehl verdorben ist, so ist der Kleber verändert und erweicht; die bei dem Gähren des Teiges sich entwickelnde Kohlensäure lockert daher den Teig nicht auf, sondern entweicht. Das daraus entstehende Brot ist mithin derb und weniger weiss. Um diesem Uebelstande zu begegnen und schlechtes Mehl zur Erzeugung eines anscheinend guten Brotes anzuwenden, pflegen die Bäcker Belgiens und des nördlichen Frankreichs dem Teig eine kleine Menge Kupfersulfat ($^1/_{15000}$ bis $^1/_{30000}$) zuzusetzen,

1) Das Verhältniss des Natriumbicarbonates zur Salzsäure ist so gewählt, dass 5 Grm. des ersteren durch 33 Kubikcentimeter der Säure vollkommen neutralisirt werden; das Brot muss eine sehr schwachsaure Reaction behalten.

2) Th. Bolas fand (1873) in frisch gebackenen Broten aus verschiedenen Bäckerläden Londons im Mittel 0,314 Proc. Alkohol (vgl. J. 1884. 666; 1885. Art. Brot).

dessen Base sich mit dem Kleber zu einer unlöslichen Verbindung verbindet, wodurch der Teig zähe und weiss wird und die Eigenschaft erhält, eine grössere Menge Wasser aufzunehmen. Um diese schädliche Beimengung nachzuweisen, wird eine Portion des verdächtigen Brotes getrocknet und durch Verbrennen eingeäschert, in der zurückbleibenden Asche lässt sich durch Abschlämmen das Kupfer leicht nachweisen. In England setzt man dem Mehl beim Brotbacken etwas Alaun zu. In Deutschland, wo der Zusatz von Kupfersulfat und Alaun (0,1 Proc.) von der Behörde untersagt ist, bewahrt man in einigen Gegenden den Sauerteig in kupfernen Trögen auf, wodurch sich Grünspan erzeugt, dessen Bildung von den Bäckern nicht ungern gesehen wird (vgl. J. 1884. 732).

Nährwerth des Brotes. Nährwerth des Brotes. Das im lebenden Thierkörper kreisende Blut enthält in einer klaren, Albumin und Fibrin bildende Stoffe enthaltende Flüssigkeit zahlreiche mikroskopisch kleine Blutkörper, welche Hämoglobin enthalten. Dieses nimmt in den Lungen den Sauerstoff der eingeathmeten atmosphärischen Luft auf und wird dadurch hell gefärbt. Das helle Arterienblut gibt auf seinem Kreislauf durch den Körper den Sauerstoff ab, das Hämoglobin der Blutkörperchen nimmt dafür Kohlensäure auf, die das dadurch dunkler gefärbte Venenblut in der Lunge wieder gegen Sauerstoff austauscht. Ein Mensch nimmt mit jedem Athemzuge etwa 0,5 Liter Luft ein, verbraucht davon täglich etwa 750 Grm. Sauerstoff und athmet 320 Grm. Wasserdunst und 900 Grm. Kohlensäure wieder aus.

Die Speisen werden im Munde mit dem von drei Drüsen abgesonderten Speichel befeuchtet, welcher Stärke in Dextrin und Zucker überführt. Sie treffen dann im Magen mit dem von der Magenschleimhaut abgesonderten stark sauren, freie Salzsäure und Pepsin enthaltenden Magensaft zusammen, welcher die Proteïnstoffe der Nahrung zur Aufnahme in das Blut vorbereitet. Im Darm wird die Verdauung durch den alkalisch reagirenden Darmsaft und die zutretende Galle vollendet, worauf dann die für die Blutbildung tauglichen Stoffe von den Lymphgefässen aufgenommen und dem Venenblut zugeführt werden [1]).

Durch den eingeathmeten Sauerstoff werden somit die Körpertheile oxydirt, vom Blut fortgeführt, welches die Kohlensäure in den Lungen, den aus den Proteïnstoffen gebildeten Harnstoff, $CO(NH_2)_2$, durch die Nieren ausscheidet. Diese Verluste werden durch das Blut ersetzt, dem wir daher durch Nahrungsaufnahme neue Stoffe zuführen müssen.

Die Ernährung hat somit zwei verschiedene Aufgaben, und zwar 1) Aufbau und Erhaltung des Körpers, des Organs, und 2) Zufuhr und Verwendbarmachung von Spannkräften zur Erhaltung der Kraftleistungen des Gesammtkörpers und seiner Organe, d. h. Erzeugung von Wärme, mechanische Arbeit, Elektricität. Die erste Aufgabe haben vorwiegend die Eiweissstoffe zu erfüllen, an der Krafterzeugung betheiligen sich dagegen alle organischen Stoffe, je nach der Summe der in ihnen enthaltenen, bei der Stoffumwandlung im Organismus frei werdenden Spannkräfte. Die Stickstoff freien Stoffe, welche nur in untergeordneter Weise am Organaufbau theilnehmen, dafür aber die grösste Summe von verwendbaren Spannkräften besitzen, betheiligen sich somit vorwiegend an der Erzeugung von lebendigen Kräften, als deren Hauptvertreter die thierische Wärme anzusehen ist.

Ein bisher wohlgenährter, kräftiger Mensch verbraucht bei vollkommener Nahrungsenthaltung in 24 Stunden, entsprechend den Ausgaben von 8,024 Grm. Stickstoff und 3,65 Grm. Kohlenstoff in den flüssigen Ausscheidungen und 180,85 Grm. Kohlenstoff in der Respiration, 50,7 Grm. Eiweiss und 198,1 Grm. Fett. Bei völlig Stickstoff freier Kost, bestehend aus 150 Grm. Fett, 300 Grm. Stärke und 100 Grm. Zucker mit zusammen 254,68 Grm. Kohlenstoff, wurden in den flüssigen Ausscheidungen 8,16 Grm. Stickstoff und 3,61 Grm. Kohlenstoff, in den festen 18,79 Grm. und in der Respiration 200,50 Grm. Kohlenstoff ausgeschieden, so dass der Körper 51,8 Grm. Eiweiss verloren, dagegen 81,5 Grm. Fett angesetzt hatte. Bei reiner Fleischkost wird umgekehrt Stickstoff im Körper zurückgehalten und dafür der Fettgehalt des Körpers verringert. Dagegen wird vollkommenes Gleichgewicht zwischen Ausgaben und Einnahmen des Körpers eines kräftigen Mannes bei Muskelruhe hergestellt durch:

Albumin (mit 15,5 Grm. Stickstoff) . .	100 Grm.
Fett	100
Stärkemehl und Zucker	240
Salze	25
Wasser, getrunken und in fester Nahrung	2535
zusammen	3000 Grm.,

1) Vgl. König: Nahrungsmittel (Berlin 1880); Ferd. Fischer: Leitfaden der Chemie und Mineralogie S. 227.

entsprechend 250 Grm. Fleisch, 400 Grm. Brot, 70 Grm. Stärke, 100 Grm. Fett, 10 Grm. Kochsalz und 2100 Grm. Wasser. Der Mensch gebraucht bei gemischter Kost somit 49 Grm. Eiweiss und 43 Grm. Fett mehr als der gleiche hungernde Mensch ohne Verdauungsarbeit. Bei starker Muskelarbeit gebraucht der Mensch nur sehr wenig mehr Eiweiss, aber wesentlich grössere Mengen Fett oder Kohlehydrate als im Ruhezustand. Dieser für die Verdauungsarbeit erforderliche Mehrverbrauch von Eiweiss und Fett ist bei der Beurtheilung des Nahrungswerthes wohl zu beachten. Je mehr Spannkräfte ein bestimmtes Gewicht Nahrung in den Organismus einführt, welche in dem Organismus frei und verwendbar werden, desto grösser ist der Ernährungswerth dieser Nahrung.

Rechnet man in thierischen Nahrungsmitteln 100 Grm. Eiweiss zu 65 Pf., 100 Grm. Fett zu 20 Pf., in pflanzlichen Nahrungsmitteln 100 Grm. Eiweiss zu 15 Pf., Fett zu 4,5 und stickstofffreie Extractstoffe zu 2,5 Pf., so gelangt man zu folgenden Werthen:

Pflanzliche Nahrungsmittel	Chemische Zusammensetzung in Proc.						1 Kilogrm. hat	
	Wasser	Eiweissstoffe (Protein)	Fett	Stickstofffreie Extractstoffe	Holzfaser	Asche	Nährgeldwerth berechnet	Marktpreis
							Pf.	Pf.
Roggenmehl, feines	13,38	9,06	1,42	74,53	0,63	0,98	33,2	36
„ grobes	15,02	9,18	1,63	69,86	0,62	1,69	37,9	24
Reis	14,41	6,94	0,51	77,61	0,08	0,45	30,0	80
Schwarzbrot	43,26	6,12	0,93	46,63	0,17	1,89	21,3	20
Feines Weizenbrot	26,39	8,62	0,60	62,98	0,41	1,00	28,9	48
Erbsen	14,50	23,00	2,00	53,50	4,50	2,50	48,7	30
Gelbe Mohrrüben	91,22	0,79	0,26	6,09	0,86	0,78	2,8	33
Blumenkohl	92,34	2,89	0,16	3,02	0,80	0,79	5,2	320
Kartoffeln	75,77	1,79	0,16	20,56	0,75	0,97	7,5	6

Thierische Nahrungsmittel	Zusammensetzung in Procenten					1 Kilogrm. hat	
	Wasser	Eiweissstoff (Protein)	Fett	Stickstofffreie Extractstoffe	Salze	Nährgeldwerth berechnet	Marktpreis
						Pf.	Pf.
Rind, Lendenstück	73,48	19,17	5,86	0,11	1,38	136,3	160
Rindfleisch 2. Sorte	65,11	17,94	15,55	0,62	0,78	143,9	144
„ 3. Sorte	71,66	18,14	7,18	—	3,02	132,3	86
„ Herz	71,41	14,65	12,64	0,32	0,98	120,5	100
„ Leber	71,17	17,94	8,38	0,47	2,04	133,4	50
Schwein, Schinken	48,71	15,98	34,62	—	0,69	172,1	300
Hase, Lende	73,73	23,54	1,19	0,47	1,07	143,4	221
Krammetsvogel	73,13	22,19	1,77	1,39	1,52	147,8	600
Häring	47,12	18,97	16,67	—	17,24	156,6	105
Sardellen	51,77	22,30	2,21	—	23,72	149,3	465
Frankfurter Würstchen	42,79	11,69	39,61	2,25	3,66	155,2	360
Blutwurst	49,93	11,81	11,48	25,09	1,69	76,4	60
Eier	72,46	11,36	13,40	1,73	1,05	100,6	200 bis 240
Milch	88,00	3,20	4,00	4,00	0,80	33,6	15
Butter	12,00	0,50	86,00	0,50	1,00	176,0	200 bis 240
Käse	36,00	23,00	37,00	—	4,00	223,5	150 bis 200

Hiernach sind die fettreichen Fleischsorten am preiswürdigsten, Geflügel und Wild sind sehr theuer, Fische meist billig im Verhältniss zum Nährwerth. Wurst und geräucherte Fleischwaaren sind theurer als frisches Fleisch. Milch und Käse sind billig, Butter ist preiswürdig.

Hülsenfrüchte sind im Verhältniss zum Nährwerthe am billigsten, Weizen- und Roggenmehl billiger als Reis; Gemüse sind am theuersten. Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass Fleisch, Eier und Milch am besten ausgenutzt werden, weit schlechter die Pflanzenstoffe, von denen 20 bis 40 Proc. den Körper unverdaut wieder verlassen. Von Pflanzenkost allein kann daher wohl kaum ein kräftiger Körper gebildet und erhalten werden; die geringe Leistungsfähigkeit derartig genährter Leute ist bekannt.

Fabrikation des Essigs und der Essigsäure.

Der Essig und seine Entstehungsweise.

Das, was man im gewöhnlichen Leben Essig[1]) nennt, ist wesentlich ein Gemisch von Essigsäure mit Wasser. Die Essigsäure $H . C_2H_3O_2$ oder $CH_3 . CO . OH$ besteht aus

Kohlenstoff	24	40,0
Wasserstoff	4	6,7
Sauerstoff	32	53,3
	60	100,0

und bildet sich durch Oxydation des Aethylalkohols, sowie durch trockene Destillation des Holzes.

Der Vorgang der Umwandlung des Alkohols in Essigsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O \text{ und } C_2H_4O + O = C_2H_4O_2.$$

Alkohol geht also zunächst durch Abspaltung von H_2 in Aldehyd C_2H_4O über, welches dann durch Aufnahme von O Essigsäure bildet. 100 Kilogrm. Alkohol brauchen zu ihrer Ueberführung in Essigsäure 300 Kilogrm. (= 2322 Hektoliter) Luft, da diese die 69 Kilogrm. Sauerstoff enthalten, welche zur Oxydation des Alkohols zu Essigsäure erforderlich sind. Es ist jedoch einleuchtend, dass in der Praxis diese Luftmenge bei weitem unzureichend ist, da von dem dem Alkohol zugeführten atmosphärischen Sauerstoff nur ein kleiner Theil zur Essigbildung verwendet wird. Soll in alkoholhaltigen Flüssigkeiten die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure erfolgen, so muss ein Gährungspilz, die Mycoderma aceti, vorhanden sein, welcher den Sauerstoff der Luft auf den Alkohol überträgt.

Die Entstehung des Essigs als Produkt der trockenen Destillation des Holzes lässt sich nicht durch einfache Gleichung ausdrücken, da neben Essigsäure zahlreiche Verbindungen, wie gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe, Methylalkohol, Aceton, Allylalkohol, Kreosot, Phenol, Brenzcatechin, Theer u. dgl. entstehen, deren relative Menge abhängig ist von der Temperatur, bei welcher destillirt wird, von der Form des Destillirgefässes, von dem Feuchtigkeitsgrade, der Art der cellulosehaltigen Substanz u. s. w.

Während noch vor kaum einem Jahrzehnd in der Essigbereitung der Essig fast das alleinige Hauptprodukt war, ist gegenwärtig in der Essigsäure und den Acetaten der chemischen Grossindustrie eine neue Art von Produkten entstanden, deren Bedeutung von Jahr zu Jahr wächst. In dem grössten Umfange wird die Essigsäure in den Zeugdruckereien (es sei nur hier der Thonerde- und Eisenbeizen gedacht) verbraucht, ebenso auch in den Färbereien (in vielen Fällen, wo die Farbflotten sauer gehalten werden müssen oder in Folge ihrer Bereitungsweise sauer sind, tauscht man die vorhandene Mineralsäure zur Verhütung des Mürbewerdens der Waare durch Zusatz von Natriumacetat gegen Essigsäure aus), in der Alizarinfabrikation und Anilinfarbenherstellung, in der Prüfung des Rohanthracens u. dergl. Ein grosser Verbrauch von Essigsäure ist seit einigen Jahren in der Fabrikation der Essigessenzen erstanden.

Darstellung des Essigs aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten.

Essig aus Alkohol.

Alkohol, für sich der Luft oder reinem Sauerstoffgase ausgesetzt, geht nicht in Essigsäure über. Eine vortheilhafte Erzeugung des Essigs im Grossen findet aber unter folgenden Bedingungen statt:

1) *Literatur:* Pasteur, Études sur le vinaigre, sa fabrication, ses maladies, Paris 1868; P. Bronner, Lehrbuch der Essigfabrikation, Braunschweig 1876; J. 1885. 441.

1) die alkoholhaltige Flüssigkeit — das Essiggut — sei dieselbe Traubenwein oder Obstwein, gegohrener Malzauszug, Bier und Branntwein, soll hinreichend verdünnt sein; sie darf nicht wohl über 10 Proc. Alkohol enthalten. Die Erfahrung hat gezeigt, dass unmittelbar durch Gährung dargestellte alkoholische Flüssigkeiten leichter in Essig übergeführt werden können, als Mischungen von Branntwein oder Alkohol mit Wasser. Eine zu grosse Verdünnung, die weiter geht als bis zu 3 Proc. Alkohol, hindert zwar nicht die Essigbildung, wohl aber wird sie dadurch verlangsamt;

2) eine geeignete Temperatur, welche nicht über 36° steigen und nicht unter 10 bis 12° sinken soll. Bei einer Temperatur von 10° und darunter findet keine Essigbildung mehr statt. Bei einer Temperatur von 40 bis 60° ist die Verwandtschaft des Alkohols zum Sauerstoff gesteigert, und die Essigbildung geht schneller und kräftiger vor sich, doch ist bei dieser Temperatur ein namhafter Verlust an Alkohol und Essig durch Verdampfen unvermeidlich;

3) gehöriger Luft- oder Sauerstoffzutritt zu der alkoholischen Flüssigkeit und innige Berührung zwischen beiden. Kleinere Massen der geistigen Flüssigkeiten sind zur Essigbildung geeigneter als grössere auf einmal, weil erstere der Luft mehr Berührungspunkte darbieten;

4) das Vorhandensein von Stoffen, welche den Essigbildungsprocess einzuleiten und fortzuführen vermögen; sie sind in ihrer Wirkung den Gährungserregern oder Fermenten an die Seite zu stellen und werden deshalb Essigsäurefermente, saure Fermente genannt[1]).

Erscheinungen während der Essigbildung.

Bei der Essigbildung sind Erscheinungen wahrzunehmen, deren Beobachtung für die Beurtheilung des Fortschreitens der Umwandelung des Alkohols in Essigsäure von Belang ist; diese Erscheinungen sind theils chemischer, theils physikalischer Natur, theils sind sie auch nur äussere, durch die Veränderung der chemischen Natur der Flüssigkeit bedingte, zu den chemischen sind zu rechnen die Absorption des atmosphärischen Sauerstoffes, ohne dass dabei ein Gas ausgeschieden wird. In dem Grade als die Essigbildung fortschreitet, verliert sich der alkoholische Geruch und Geschmack der Flüssigkeit und macht der bekannten erfrischend-sauren des Essigs Platz. Die Temperatur steigt um so höher, je schneller die Aufnahme des Sauerstoffs geschieht.

Die ältere Methode der Essigbildung.

Nach dem verschiedenen Ursprunge unterscheidet man gegenwärtig folgende Essigarten: 1) den Weinessig, welcher aus Wein bereitet wird und ausser der Essigsäure fast alle übrigen Bestandtheile des Weines, namentlich

1) Nach Nägeli's Beobachtungen sind folgende Formen zu unterscheiden:

1. Essigmutter, wird sehr dick, zäh, gallertartig, mit glatter Oberfläche, oxydirt den Alkohol zu Essigsäure, besteht aus Spaltpilzen. *Ulvina aceti*, Essigmutterpilz auch unter dem Namen *Mycoderma aceti*.
2. Essighäutchen, bleibt dünn, schleimig, glatt oder feinrunzelig, oxydirt den Alkohol zu Essigsäure, besteht aus Spaltpilzen. *Mycoderma cerevisiae*, auch unter dem Namen *Mycoderma aceti* und *M. vini*.
3. Kahmhaut, Gekrösehaut, wird ziemlich stark und ausgezeichnet gekröse-ähnlich gefaltet, mit ziemlich festem Zusammenhang; besteht aus Sprosspilzen *(Saccharomyces mesentericus)*, welche die Fruchtsäuren verzehren; nachher siedelt sich darin der Essigpilz (Spaltpilz) an, welcher den Alkohol zu Essigsäure oxydirt. *Mycoderma vini*.
4. Falsche Kahmhaut, Glatthaut, wird ziemlich stark, bleibt aber faltenlos, von körnig-lockerem Zusammenhang, besteht aus Sprosspilzen, verzehrt die Fruchtsäuren nicht in bemerkbarer Weise und erlaubt dem Essigpilz nicht sich anzusiedeln.

Essigmutter und Essighäutchen stellen sich auf geistigen Flüssigkeiten ein, die wenig Fruchtsäuren enthalten, dagegen ziemlich viel Essigsäure enthalten können, so namentlich auf Bier, auf Essig, welchem Wein oder Bier zugesetzt wird, selten auf schwachsauren Weinen. Die Kahmhäute dagegen erscheinen regelmässig auf Flüssigkeiten, welche eine gewisse Menge von Fruchtsäuren besitzen, die Gekrösehaut auf gegohrenem Weinmost und anderen Fruchtsäften, die Glatthaut zuweilen auf eben solchen Flüssigkeiten, welche durch Zucker- und andere Zusätze verändert wurden. Zur Vollständigkeit möge noch die Decke erwähnt werden, die zuweilen auf ungegohrenen Flüssigkeiten erscheint:

5. Essigätherhäutchen, dünn, ungefaltet, besteht aus Sprosspilzen *(Saccharomyces sphaericus)* und aus Spaltpilzen (Essigpilz), deren gleichzeitige Wirkung einen Theil des Zuckers in Essigäther überführt.

Weinsäure, Bernsteinsäure, Glycerin und gewisse Esterarten enthält, welche dem Weinessig den charakteristischen angenehmen Geruch ertheilen; 2) den Branntweinessig (Spiritusessig), welcher in der Regel nur aus einem Gemisch von Essigsäure und Wasser unter geringen Mengen von Aldehyd und Essigäther besteht; 3) dem Obstessig, aus dem Aepfel- und Birnenwein dargestellt, enthält neben der Essigsäure noch Aepfelsäure; 4) den Bier-, Malz- oder Getreideessig, welcher aus ungehopfter Bierwürze dargestellt wird und neben der Essigsäure und kleinen Mengen von Aldehyd Extractbestandtheile, wie Dextrin, stickstoffhaltige Bestandtheile und Phosphate enthält; 5) den Essig aus Zuckerrüben. Die Rüben werden zu einem feinen Brei gerieben und dann gepresst. Den Rübensaft verdünnt man mit Wasser und kocht ihn auf. Nach dem Abkühlen versetzt man ihn mit Hefe und überlässt ihn zuerst einer alkoholischen, dann einer sauren Gährung. Das zur sauren Gährung dienende Gefäss steht mit einem Gebläse in Verbindung. Durch die Zufuhr einer reichlichen Menge und durch Erhaltung einer gleichmässigen Temperatur ist in wenigen Tagen der durch Gährung des Saftes entstandene Alkohol mit Hülfe von Essigzusatz zu Essigsäure oxydirt; endlich 6) den aus Essigsäure (aus Holzessig) dargestellten Essig.

Die ältere Methode der Essigbildung ist ohne Zweifel eine Nachahmung des von selbst Sauerwerdens von Bier, Wein und überhaupt gegohrenen Flüssigkeiten mit einigen, die Essigbildung fördernden und das Produkt veredelnden Aenderungen, nämlich Anwendung geeigneter Temperatur, innige Berührung der säuernden Flüssigkeit mit der Luft und eines sogenannten Essigsäurefermentes. Man befolgt dieses Verfahren bei der Bereitung des Weinessigs, kann sie aber selbstverständlich auch bei anderen Essigsorten wie Obst- und Malzessig anwenden. In der Regel benutzt man Säurefässer (Mutterfässer) aus Eichenholz, welche durch Ausdämpfen gereinigt und dann mit siedendem Essig eingesäuert werden. Zu dem Ende giesst man in jedes Fass 1 Hektoliter Wein. Nach 8 Tagen wieder 10 Liter und so fährt man jede Woche mit dem Weinzusatze fort, bis das Säurefass bis zu zwei Dritttheilen angefüllt ist. Nach ungefähr 14 Tagen nach dem letzten Weinzusatz ist aller Wein in Essig übergegangen. Man zieht die Hälfte aus dem Mutterfasse ab und bringt sie auf das Lager; mit dem Weinzusatze und dem Ablassen des fertigen Essigs aber fährt man ununterbrochen fort. Ein Mutterfass kann oft 6 Jahre und länger noch zur ununterbrochenen Essigfabrikation dienen, bis sich endlich eine solche Menge von Hefenabsatz, Weinstein, Essiggeläger u. dergl. gebildet hat, dass zur Reinigung des Fasses geschritten werden muss, worauf es von Neuem zur Essigbildung verwendet wird. Wenngleich bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren die Essigbildung die Berührungspunkte zwischen der scheinbar ruhigen, säuernden Flüssigkeit und der atmosphärischen Luft nicht gross sind, so werden sie doch ununterbrochen erneuert, einmal dadurch, dass die Flüssigkeitsoberfläche in jedem Augenblicke eine andere wird, da jedes Molekül des entstandenen Essigs in Folge seines höhern specifischen Gewichts sich senkt und der leichteren alkoholischen Flüssigkeit Platz macht, ferner, dass auch die Luftschicht über dem Essiggute in fortwährender Bewegung sich befindet, da die entsauerstoffte und dadurch leichter gewordene Luft (von 0,9 spec. Gewichte) nach oben strebt und durch neue specifisch schwerere Luft (von 1,0 spec. Gewicht) ersetzt wird.

Schnellessigfabrikation.

Die sogenannte Schnellessigfabrikation, aus einem älteren Essigbildungsverfahren von Boerhave (gegen 1720) hervorgegangen, wurde im J. 1823 von Schützenbach zu Eudingen im Breisgau als ein Fabrikgeheimniss für 4500 Mark verkauft unter der Bedingung, dasselbe „keinem Andern für oder ohne Geldleistung bekannt zu machen“. Später wurde die Schnellessigfabrikation von P. Pfund (J. 1874. 772) und A. wesentlich verbessert. Das Hauptprincip, worauf die Schnellessigfabrikation beruht, ist das in Essig überzuführende Essiggut, gewöhnlich Branntwein, mit der atmosphärischen Luft bei der erforderlichen Temperatur in die innigste Berührung zu bringen oder mit andern Worten, die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure in der kürzesten Zeit und mit dem geringsten Verlust zu bewerkstelligen. Die innige Berührung des Essiggutes mit der Luft wird erreicht 1) durch Vermehrung des Luftzutrittes durch einen continuirlichen Luftstrom, welcher der Richtung des in Tropfen herabrinnenden Essiggutes entgegengesetzt ist; 2) durch Zertheilung der säuernden Flüssigkeit in Tröpfchen (vgl. J. 1885. 441).

Zur Ausführung der Schnellessigfabrikation sind besonders vorgerichtete Gefässe (Essigständer) erforderlich, von welchen man je nach der Stärke des darzustellenden Essigs 2 bis 4 braucht, die zusammen wieder eine Gruppe ausmachen. Ein derartiges Gefäss (Fig. 308) ist aus starkem eichenen Daubenholze angefertigt, oben offen, 2 bis 4 Meter hoch und 1 bis 1,3 Meter weit. 20 bis 30 Centimeter hoch; über dem untern Boden bohrt man in gleichen Entfernungen von einander, im Umkreise des Fasses 6 Löcher — Luftzuglöcher — von etwa 3 Centimeter Durchmesser, so dass die innere Mündung des Bohrloches ein wenig tiefer liegt als die äussere. Etwa $^1/_3$ Meter über dem Boden befindet sich ein falscher Boden, der siebähnlich durchlöchert ist oder es wird einige Centimeter über den Luftlöchern ein Lattenrost eingelegt, auf welchen vorbereitete Rothbuchenholzspäne kommen und den Ständer anfüllen bis etwa 15 bis 20 Centimeter unter dem obern Rand. Die Späne werden meist zu engen Spiralen zusammengerollt angewendet. Vor ihrer Anwendung werden die Späne ausgelaugt, dann getrocknet. Nachdem die Essigständer mit den trocknen Spänen beschickt worden sind, giesst man erwärmten Essigsprit über die Späne. Die angesäuerten Fässer bleiben 24 Stunden bedeckt stehen, damit der Essigdunst das Holz möglichst durchdringe. 18 bis 24 Centimeter unter dem obern Rand befindet sich ein hölzerner Siebboden. Die Löcher dieses Siebbodens sind von der Weite eines Gänsekieles und stehen 3 bis 5 Centimeter von einander ab. Damit das Essiggut durch diese Löcher in dünnen Strahlen über die Späne sich ergiesse, bringt man in die Löcher Bindfäden, welche etwa 3 Centim. unten hervorragen und mit einem Knoten versehen sind, mittels dessen sie in den Bohrlöchern oben aufliegen; diese Fäden schwellen an, verringern dadurch die Oeffnungen etwas, saugen durch Capillarität das Essiggut auf und lassen es vom untern Ende auf die Hobelspäne abtropfen. In dem Siebboden befinden sich ferner 5 bis 8 grössere Bohrlöcher von 3 bis 5 Centim. Weite, welche der durch die Zuglöcher von unten eindringenden im Ständer ihres Sauerstoffs beraubten Luft den Austritt nach oben gestatten; in diese Löcher sind Glasröhren von 10 bis 15 Centim. Länge (wie es Fig. 308 zeigt) befestigt, die etwa 8 Centim. über dem Siebboden hervorragen und das Abfliessen des Essigguts verhindern. Der Essigständer wird endlich mit einem gut schliessenden Deckel bedeckt, in dessen Mitte ein rundes Loch ausgeschnitten ist;

Fig. 308.

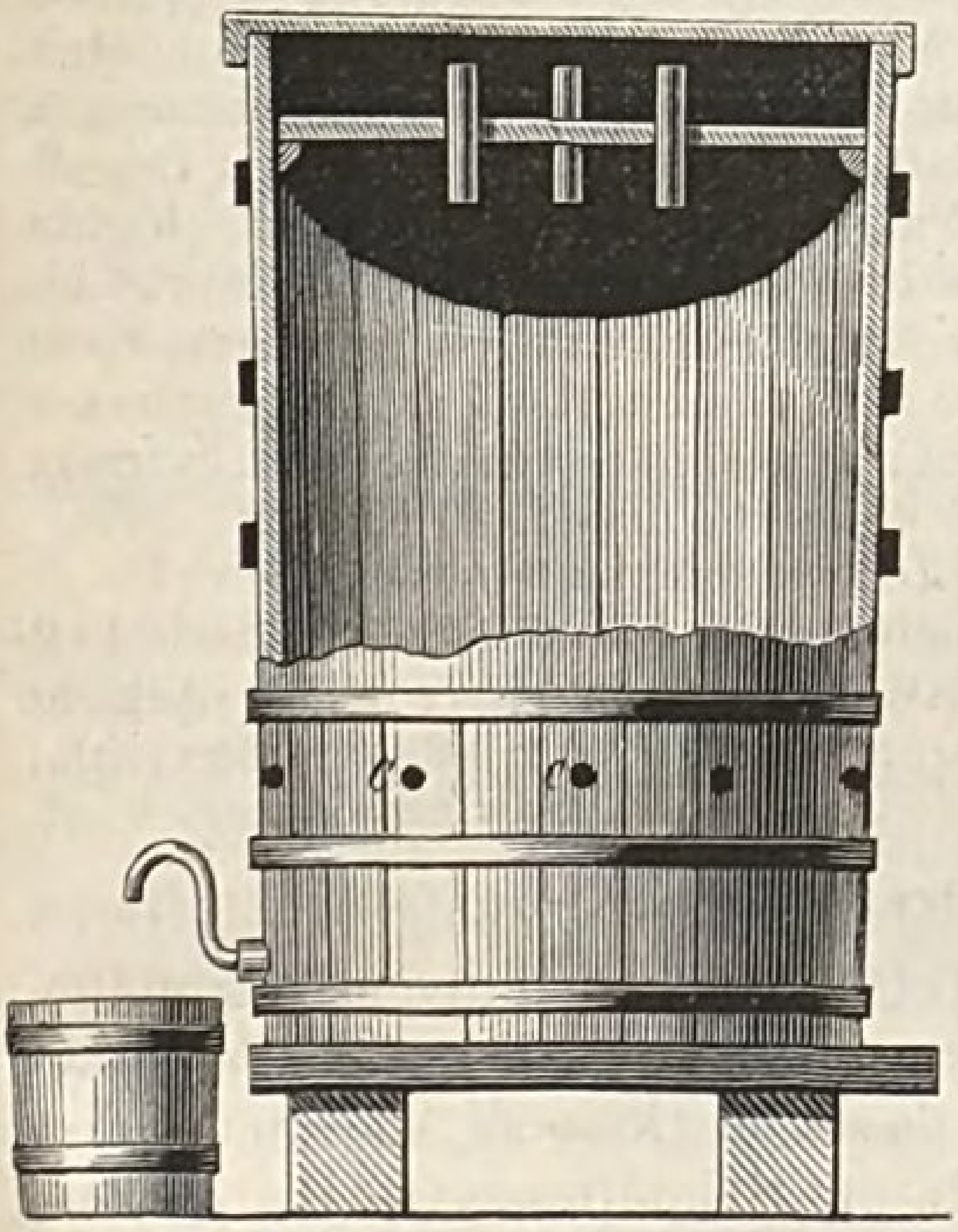
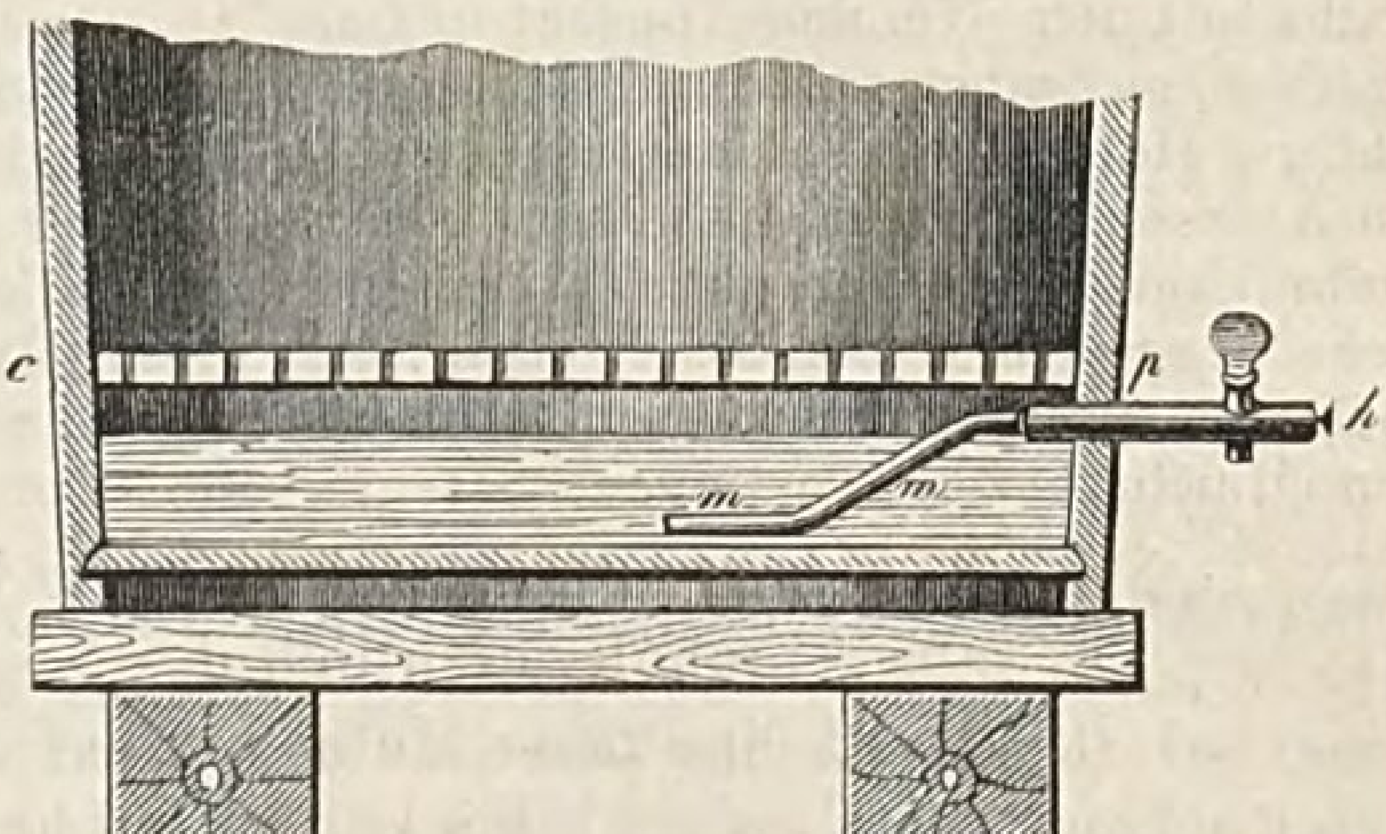


Fig. 309.



durch diese Oeffnung wird das Essiggut aufgegossen, tritt ferner die atmosphärische Luft aus. In Folge der Sauerstoffabsorption entwickelt sich im Innern des Essigständers so viel Wärme, dass die Luft darin in fortwährender Strömung von unten nach oben erhalten wird; in dem Grade, als die entsauerstoffte Luft oben austritt, strömt frische Luft durch die Luftzuglöcher nach.

Nachdem die Essigständer beschickt und eingesäuert sind, gibt man das vorbereitete Essiggut — am häufigsten Branntwein, gemischt mit Malzauszug, oder Bier oder Wein — auf. Das aus dem ersten Gradirfasse abfliessende Essiggut kommt in das zweite und fliesst von da, wenn der Alkoholgehalt der säuernden Flüssigkeit 3 bis 4 Proc. nicht überstieg, als fertiger Essig ab. Die in einen Ständer nach unten gelangende Flüssigkeit sammelt sich in dem Raume zwischen dem Boden und dem Lattenroste *c* oder dem falschen Boden an. Wie aus Fig. 309 zu ersehen ist, kann sie von da nicht abfliessen, bis der Flüssigkeitsstand inwendig gleich ist dem der Mündung des Glashebers auswendig. In Folge dieser Einrichtung bleibt, sobald aus einem Ständer nichts mehr abfliesst, eine etwa 16 bis 20 Centim. hohe, warme Essigschicht zurück, die neuem Essiggute als Säuerungserreger dient. Das Rohr muss inwendig dicht über dem ächten

Boden ausmünden, damit die untere, am meisten Essigsäure enthaltende und daher specifisch schwerere Schicht zuerst ausfliesse. Dem Uebelstande der Zerbrechlichkeit des Glashebers lässt sich am besten dadurch begegnen, wenn an dem hölzernen Hahn *h* das gebogene Glasrohr *m* so befestigt ist, dass die freie Mündung desselben über dem ächten Boden des Essigständers zu liegen kommt.

Die Zusammensetzung des Essiggutes ist eine sehr verschiedene: eine häufig angewendete Mischung besteht aus 20 Litern Branntwein von 50 Proc. Tr., 40 Litern Essig und 120 Litern Wasser, welcher man zum Zweck der Nahrung für den Essigpilz einen Auszug von Roggenmehl und Kleie zusetzt. Die Essigstube soll bis auf 20 bis 24° erwärmt sein, in den Essigständern steigt sie aber bis auf 36° und darüber, wodurch in Folge von Verdunstung von Alkohol, Aldehyd und Essigsäure ein Verlust stattfindet, welcher etwa $^1/_{10}$ beträgt. Mit Rücksicht auf diesen Verlust kann man annehmen, dass 1 Hektoliter Branntwein von 50 Proc. Tr. liefert:

13	Hektoliter	Essig	von 3	Proc.	Essigsäuregehalt
7,9	„	„	„ 5	„	„
5,6	„	„	„ 7	„	„
3,9	„	„	„ 10	„	„

Für den Transport ist es selbstverständlich am vortheilhaftesten, nur den stärksten Essig — Essigsprit — darzustellen und denselben am Orte des Verbrauches mit Wasser zu verdünnen. Durch einen geringen Zusatz von Salicylsäure zum Essiggut wird die Essigbildung verlangsamt, was in heissen Sommermonaten unter Umständen von Nutzen sein kann.

Essigbildungsverfahren von Michaëlis.

Bei dem Essigbildungsverfahren von Michaëlis geschieht die Essigbildung mittels Drehessigbildnern (J. 1881. 398).

Der dazu angewendete Apparat besteht im Wesentlichen aus einem starken Fass, welches horizontal auf zwei Stellagen liegt. Das Innere des Fasses ist durch einen horizontalen Lattenrost in zwei Theile getheilt, von denen der obere der kleinere ist. Letzterer Raum wird voll Buchenhobelspäne gepresst. Unter dem Lattenrost befindet sich im Boden des Fasses eine horizontale Röhre zum Lufteintritt und oben im Fass gegenüber dem Lufteintritt ein Hahn zum Austritt der Luft. Um den Apparat in Gang zu setzen, wird das Essiggut durch ein Spundloch dicht unter dem Lattenrost vermittels eines Knietrichters eingebracht, alsdann wird der Luftaustritthahn geschlossen und das Fass erhält eine halbe Wälzung, wodurch die Späne nach unten kommen und sich voll Essiggut saugen. Nach etwa 15 Minuten wird das Fass wieder in seine erste Lage gewälzt und der Luftaustritthahn geöffnet. Die Temperatur der Späne beginnt sodann nach und nach zu steigen. Nun ist der Apparat in Thätigkeit, und man braucht blos jeden Tag eine gewisse Anzahl Umwälzungen zu machen, um die Späne wieder mit dem Essiggut zu tränken.

Essig mit Hülfe von Bacterien.

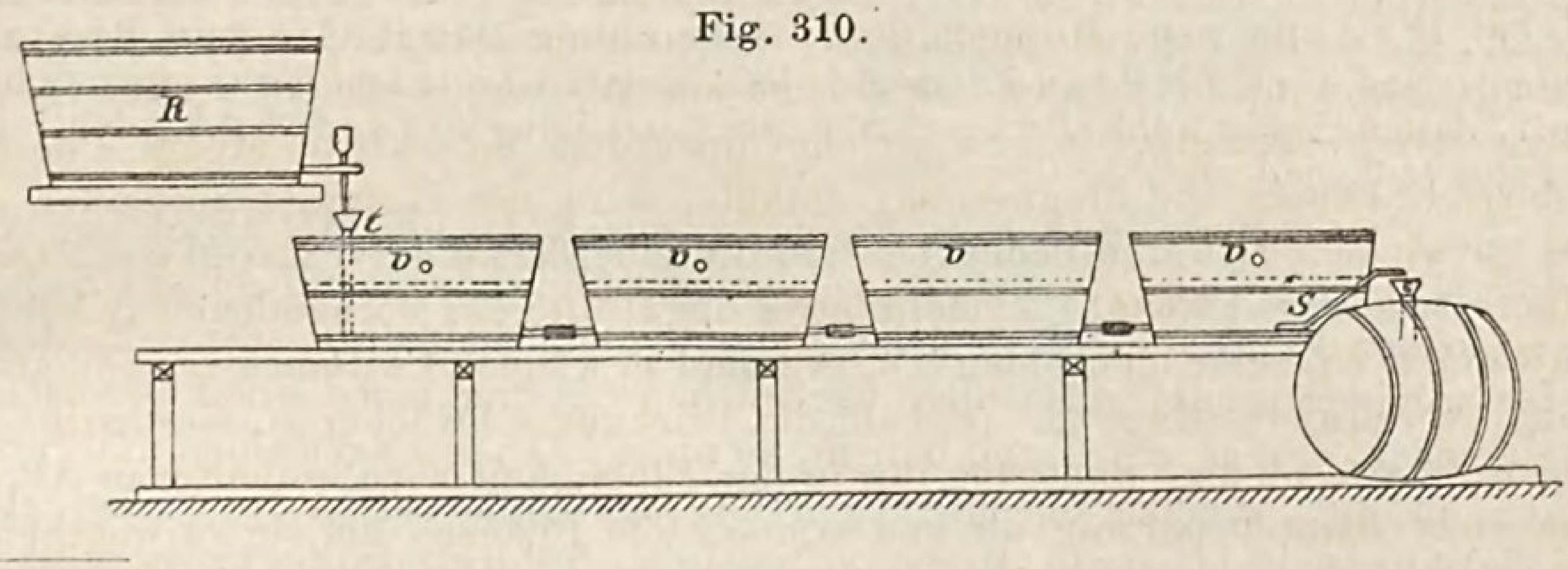
Pasteur, welcher von der Ansicht ausgeht, dass die Essigbildung aus Alkohol wesentlich durch einen physiologischen Process bedingt sei, hat 1862 eine neue Methode der Essigbereitung mit Hülfe von Bacterien beschrieben. Auf eine Flüssigkeit, bestehend aus Wasser, welchem 2 Proc. Alkohol und 1 Proc. Essig zugesetzt ist und welche ausserdem eine kleine Menge Phosphate des Kaliums, Calciums und Magnesiums enthält, wird der Essigpilz ausgesäet. Die Bacterien entwickeln sich und bedecken bald die Oberfläche der Flüssigkeit. Gleichzeitig säuert sich der Alkohol. Sobald etwa die Hälfte des vorhandenen Alkohols in Essig verwandelt ist, setzt man jeden Tag Alkohol in kleinen Portionen oder Wein oder mit Alkohol vermischtes Bier zu. Sobald die Wirkung schwächer zu werden beginnt, wartet man die vollständige Säuerung des in der Flüssigkeit noch enthaltenen Alkohols ab. Man zieht dann den Essig ab und sammelt die Pflanze, um sie zu waschen und neuerdings zu benutzen.

Derselbe Apparat (Fass, Bottich) wird mit frischer Flüssigkeit beschickt und die bei der früheren Operation gewonnene Pflanze darauf gebracht. Man darf dabei es aber nie der Pflanze an Alkohol fehlen lassen, weil sie sonst den Sauerstoff an die Essigsäure abgeben und diese in Kohlensäure und Wasser verwandeln würde und weil damit auch zugleich eine Zerstörung des eigenthümlichen Aromas, welches den Weinessig charakterisirt, verbunden sein würde. Ausserdem muss die Pflanze möglichst bald, nachdem sie aus der Flüssigkeit genommen ist, wieder verwendet werden, weil sie längere Zeit ausser Berührung mit Alkohol ihre Thätigkeit zum grössten Theil einbüsst. Eine andere nicht minder nothwendige Vorsichtsmaassregel besteht

darin, nicht eine allzustarke Entwickelung der Pflanze zu veranlassen, weil sich sonst ihre Thätigkeit zu sehr steigern könnte, die dann ebenfalls die Zerstörung der Essigsäure im Gefolge haben könnte, selbst wenn noch Alkohol zugegen wäre. Ein Bottich von 1 Quadratmeter Oberfläche, welcher 50 bis 100 Liter Flüssigkeit enthält, liefert täglich 5 bis 6 Liter Essig. Den Gang der Operation verfolgt man dabei mittels eines in Zehntelgrade eingetheilten Thermometers, dessen Kugel in die Flüssigkeit taucht und dessen Scala ausserhalb des Fasses ist. Die zweckmässigsten Gefässe sind runde oder viereckige hölzerne Ständer von geringer Tiefe, die mit Deckeln versehen sind. An den Enden befinden sich zwei kleine Oeffnungen für den Zutritt der Luft. Zwei Röhren von Guttapercha, welche auf dem Boden des Ständers befestigt und seitwärts mit kleinen Löchern versehen sind, gestatten die alkoholischen Flüssigkeiten zuzusetzen, ohne dass man den Deckel aufzuheben oder die auf der Oberfläche befindliche Pflanzenschicht zu stören braucht. Die Ständer, welche Pasteur anwandte, hatten einen Quadratmeter Oberfläche und 20 Centimeter Tiefe. Die Vortheile des Verfahrens waren nach ihm um so auffallender, je grössere Gefässe er anwandte und je niedriger die Temperatur war. Zur Ausbildung der Pilzpflanze ist die Anwesenheit von phosphorsauren Salzen und Ammoniak erforderlich. Arbeitet man mit Wein, Malzaufguss u. dgl. m., so sind sie in genügender Menge darin enthalten. Bei der Verwendung von Alkohol muss man sie aber zusetzen, indem man so viel Ammonsulfat, Kalium- und Magnesiumphosphat als erforderlich ist, dass die Flüssigkeit $^1/_{10000}$ Procent dieses Salzgemisches enthält, in etwas Essig löst und dieses hinzufügt. Es ist seit langer Zeit bekannt, dass ein Zusatz von Brot, Mehl, Malz, Rosinen die Essigbildung bei der Verarbeitung von reinen alkoholischen Flüssigkeiten wesentlich befördert. Der Grund davon ist darin zu suchen, dass diese Zusätze die Flüssigkeiten mit den erforderlichen anorganischen und stickstoffhaltigen Nahrungsstoffen des Essigpilzes versehen. Nach diesen Principien wurde bereits im Jahre 1871 in Orleans eine Fabrik für Weinessig errichtet und nach denselben Grundsätzen hat auch E. Wurm in Breslau 1879 eine Essigfabrik eingerichtet (J. 1880. 434). Er benutzt grosse hölzerne Bottiche, welche mit 200 Liter der Essigmischung, bestehend aus Essig, Wasser und Alkohol, sowie mit den von Pasteur angegebenen Nährsalzen (phosphorsaures Kali 0,01 Proc.; phosphorsaurer Kalk 0,01 Proc.; phosphorsaure Magnesia 0,01 Proc.; phosphorsaures Ammoniak 0,02 Proc.) beschickt wurden. Die Bottiche sind mit hölzernen Deckeln fest zugedeckt. Der Luftzutritt geschieht durch kleine Löcher in den Seitenwänden. Die Aussaat des Pilzes wird mittels eines hölzernen, dünnen Spatels bewirkt. Die Temperatur der Ansatzflüssigkeit ist 25 bis 30°, die des Fabrikationsraumes 30°. Haupterforderniss für das Gelingen sind: reine Bacterienaussaat, gleichmässige Temperatur von 30° und regulirter Alkoholzusatz[1]).

Nach Hengstenberg werden beim Orleansverfahren verschiedene Fässer oder Bottiche durch Glasröhren und Kautschukschläuche mit einander verbunden. Das erste Fass erhält einen mit langem, durch das Spundloch unter die Flüssigkeitsoberfläche führenden Rohre versehenen Trichter *t* (Fig. 310) das letzte einen Schwanenhals *S*. Sämmtliche Fässer werden bis ungefähr zur Hälfte mit Essigmischung gefüllt und zwar

Fig. 310.

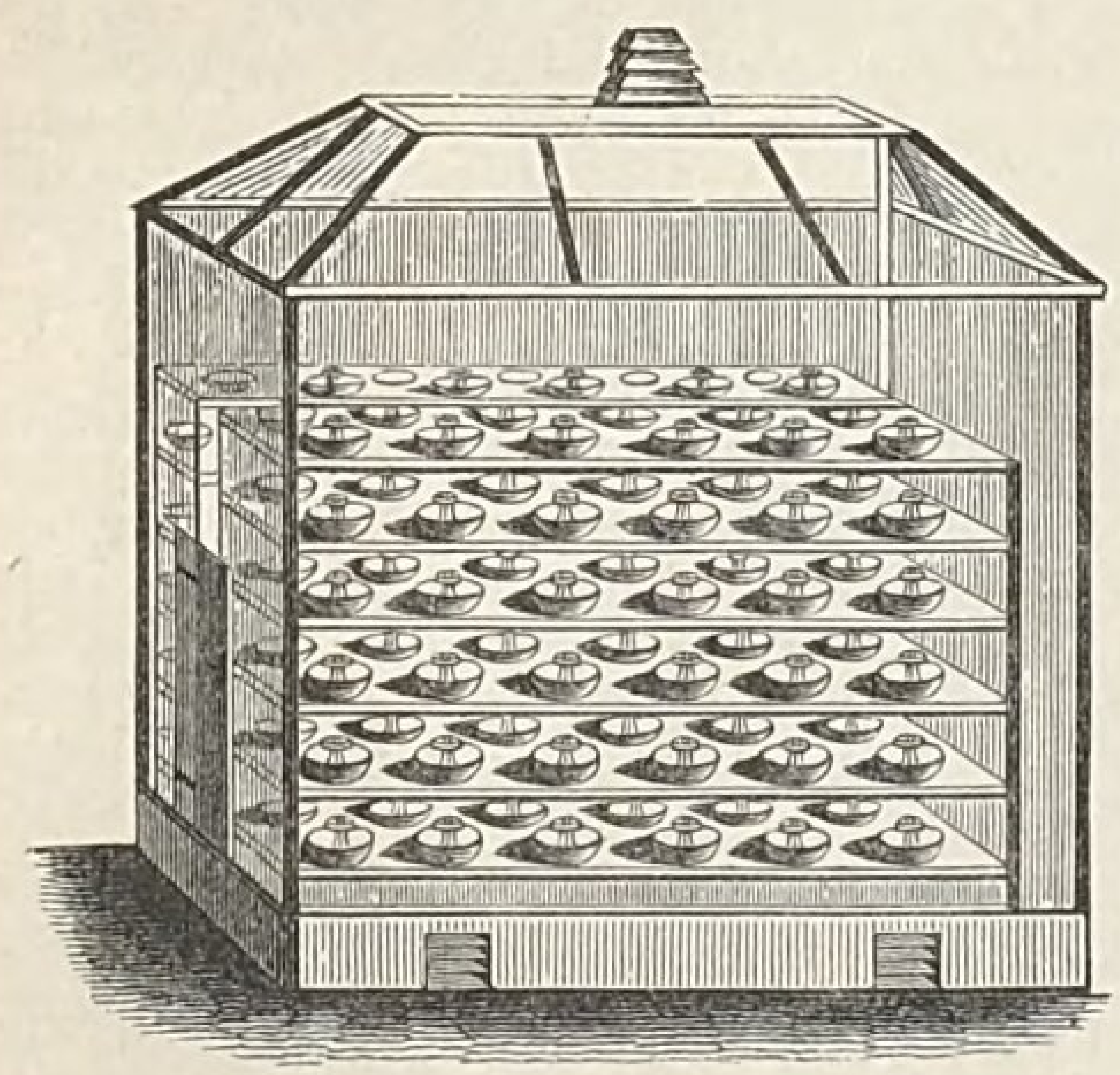


1) In Frankreich, wo die Essigfabrikation aus Wein in Fässern vermittels des Essigpilzes bewirkt wird, benutzt man, nach Pasteur's Angaben, die dünnen schleimigen Häutchen, und das ist wohl rationell, da dieselben, wie Nägeli gefunden, energischer wirken, und weil man den Process zur geeigneten Zeit unterbrechen kann. In der deutschen weinbauenden Schweiz waren wenigstens früher grosse Essigflaschen in den Haushaltungen heimisch. Sie standen in der Wohnstube, wurden nach Maassgabe, als man ihnen Essig entnahm, mit Wein aufgefüllt und jährlich einmal von der reichlich angewachsenen Essigmutter befreit, von welcher nur ein kleines Stück als Samen wieder in die Flasche kam. Für einen solchen Kleinbetrieb sind nur die langsamer oxydirenden und den Essig erhaltenden Gallertkuchen zweckentsprechend.

in steigendem Säuregrade, so dass das 1. Fass etwa 2 Proc., das 2. Fass 3 Proc., das 3. Fass 4 Proc. Säure enthält u. s. f. Knapp oberhalb der Flüssigkeit wird ein Luftloch *v* angebracht. Die Mischung wird nun 3 bis 4 Wochen im warmen Raume sich selbst überlassen; die Oxydation tritt allmählich ein und wird immer lebhafter. Beginnen die auf die Spundlöcher gelegten Glas- oder Schieferplättchen feucht zu werden, so lässt man das Essiggut aus dem Behälter *R* tropfenweise durch den Trichter in das 1. Fass fliessen. Es tritt eine allgemeine Verschiebung der Flüssigkeit ein und wird dieselbe schliesslich aus dem letzten Fasse durch den mit dem Flüssigkeitsspiegel abschneidenden Schwanenhalse als fertiger Essig ablaufen.

Essig mit Hülfe von Platinmohr. Die von Döbereiner zuerst wahrgenommene Eigenschaft des Platinschwammes und in noch höherm Grade des Platinmohrs, Alkoholdämpfe in kürzester Zeit und vollständig in Essigsäure überzuführen, ist wiederholt im Grossen zur Erzeugung von Essigsäure versuchsweise (aber wohl kaum mit Erfolg!) angewendet worden. Fig. 311 zeigt ein kleines Glashaus, im Innern mit Abtheilungen versehen, auf welchen flache Porzellanschalen stehen. Der in Essigsäure überzuführende Alkohol wird in diese Schalen gegossen, in welchen ein Dreifuss aus Porzellan steht, der ein Uhrglas mit Platinschwamm trägt. Oben am Dache und unten sind Oeffnungen, die man behufs der Ventilation öffnen und schliessen kann. Mit Hülfe einer kleinen Dampfheizung bringt man die Temperatur im Innern des Apparates bis auf 33°. Es findet dadurch eine langsame Verdunstung des Alkohols statt, der, so wie er mit dem Platin in Berührung kommt, in Essigsäure übergeht, deren Dämpfe sich zum grossen Theile an den Wänden des Apparates niederschlagen und in einen Behälter am Boden des Glaskastens gelangen. So lange für genügende Lüftung gesorgt ist, behält das Platin die Fähigkeit bei, Alkohol zu Essigsäure zu oxydiren. Mit einem Apparat von etwa 40 Kubikmeter Fassungsraum und einem Vorrath von 17 Kilogrm. Platinmohr kann man täglich gegen 150 Liter Alkohol in die reinste Essigsäure überführen. Wenn man mit dem Apparate ohne Verlust arbeiten will, muss die Einrichtung getroffen sein, dass der entsauerstofften Luft, ehe sie ins Freie gelangt, die mit fortgerissenen Dämpfe der Essigsäure und des Alkohols entzogen werden. Pfund, der sich 1874 eingehend mit dem Platinapparate beschäftigte, fand, dass derselbe wohl alle Beachtung zur Darstellung von Aldehyd, nicht aber als Essigerzeuger verdiene.

Fig. 311.



Eigenschaften und Prüfung des Essigs. Der Werth eines Essigs ist, soweit derselbe als Tafelessig Anwendung findet, abhängig von seinem Geschmack und seinem Essigsäuregehalte — seiner Stärke. — Nach seinem Gehalte an Essigsäure schmeckt der Essig mehr oder weniger sauer, zeigt aber nach seiner Abstammung einen bezeichnenden Nebengeschmack. Was die Farbe betrifft, so nimmt er im Allgemeinen die Farbe der Flüssigkeit an, aus welcher er entstanden ist; bei Weinessig ist die Farbe gelb oder röthlich, bei Obstessig blassgelb, Branntweinessig ist farblos. In der Regel wird jedoch letzterer mit Zuckercouleur gefärbt, um ihn dem Weinessig ähnlicher zu machen. Frischer Essig erhält neben kleinen Mengen unveränderten Alkohols häufig auch etwas Aldehyd. Häufig gibt man dem fertigen Essig in neuerer Zeit einen geringen Glycerinzusatz. Die Haltbarkeit des Essigs soll durch etwas Salicylsäure erhöht werden. Malzessig enthält 2 bis 5 Proc., Branntweinessig 3 bis 8 Proc., Weinessig 6 bis 8 Proc. Essigsäure.

Acetometrie. Bekanntlich wird das Eigengewicht des Essigs durch seine Nebenbestandtheile, deren Menge und Beschaffenheit je nach den verwendeten Rohstoffen sehr

verschieden sind, so stark beeinflusst, dass alle sogen. Essigwagen durchaus trügerische Angaben liefern. Noch weniger brauchbar ist das spec. Gew. der Essigessenz, da dieselbe bei höheren Gehalten wieder abnimmt. Otto versetzte daher in einem passend getheilten Rohre (Acetimeter, richtiger Oxymeter) den zu prüfenden Essig mit Ammoniak bis zur Neutralisation (J. 1857. 327; 1885. 438). — Einen praktisch sehr brauchbaren Apparat zur Gehaltsbestimmung von Essig und Essigessenz liefern neuerdings Hartmann u. Hauers in Hannover. Eine Kiste enthält eine Flasche mit Normalkalilauge, eine solche mit Indicatorflüssigkeit, einen kleinen Stechheber, einen Cylinder mit Milchglasbelag (Fig. 312) als Essigprober und ein Mischgefäss für 50- und 80procentige Essigessenz und 100procentigen Eisessig (Fig. 313), sowie folgende Gebrauchsanweisung:

Essig-Prüfung. Man nehme den Cylinder Fig. 312, spüle denselben mit dem zu prüfenden Essig unter tüchtigem Schütteln 2mal rein und schwenke den Flüssigkeitsrest aus. Sodann giesse man den zu prüfenden Essig ein, bis die Flüssigkeitsoberfläche etwas über dem Nullpunkte steht und ziehe mittels eines Stechhebers so viel Flüssigkeit wieder heraus, bis die obere Linie *0-0* (Fig. 314) der Flüssigkeitsoberfläche mit dem Nullstrich abschneidet. Zu diesem Zwecke tauche man den Stechheber, welchen man vor dem Gebrauche stets einige Male ausschwenken muss, mit seinem spitzen Ende in die Flüssigkeit, schliesse dann seine obere Oeffnung mit dem befeuchteten Zeigefinger und ziehe denselben hoch, bis die Spitze sich eben unterhalb der Oeffnung des Cylinders befindet. Entnahm man zu viel Flüssigkeit, so lasse man durch Lüften des Zeigefingers so viel niedertropfen, bis der Nullpunkt einsteht. Ist dies erreicht, so setze man 2 Tropfen Indicatorflüssigkeit hinzu und giesse aus der des besseren Ausfliessens wegen nicht ganz mit Normallauge gefüllten Gebrauchsflasche vorsichtig so lange ein, bis man bemerkt, dass die in dem Cylinder auftretenden rothen Wolken langsamer verschwinden. Jetzt darf man nur tropfenweise Normallauge zusetzen und muss abwechselnd durch Verschliessen des Cylinders mit dem Daumen und zweimaliges Umkehren seinen Inhalt mischen, um so genau den Sättigungspunkt des Essigs zu erreichen. Man beachte, dass hierbei keine Flüssigkeit wegspritzt. Sobald nach diesem Eintropfen und Umkehren die ganze Flüssigkeit roth bleibt, ist die Sättigung eingetreten. Man setze dann den Cylinder auf eine wagerechte Fläche, lasse denselben 1 Minute ruhig stehen und lese nach der oberen Linie *0-0* der Flüssigkeitsoberfläche die Procente ab, welche angeben, wie viel Gewichtsprocente absoluter Essigsäure ($C_2H_4O_2$ bezieh. $C_4H_4O_4$) der Essig enthält. — Essigessenz-Prüfung. Man nehme das Messgefäss Fig. 313, spüle es mit Wasser 2mal rein und fülle es, je nachdem man 50-, 80- und 100procentige Waare zu prüfen hat, oder einen ähnlichen Gehalt vermuthet, bis zur unteren Marke entsprechenden Procentzahl mit destillirtem oder Regenwasser, so dass, wenn das Messgefäss auf einer wagerechten Tischplatte steht, die obere Linie der Flüssigkeitsoberfläche mit dem Striche zusammenfällt. Zum genauen Einstellen bediene man sich wieder des Stechhebers in der oben angedeuteten Weise. Sodann giesse man die Essigessenz langsam ein, bis der obere Strich erreicht ist, warte mindestens 2 Minuten, bis die augenscheinliche Mischung der Essenz mit dem Wasser beendet ist, und füge, wenn nöthig, noch einige Tropfen Essenz hinzu, bis die obere Linie der Flüssigkeitsoberfläche mit dem Striche (100 Kubikcentim.) genau zusammenfällt. Man warte wieder 2 Minuten, verschliesse dann das Gefäss mit dem Daumen, kehre um, schüttle so durch und wiederhole dieses Umkehren und Schütteln 2mal. — Auf diese Weise hat man die Essigessenz genau auf das 10fache verdünnt (also z. B. eine 50procentige Essenz auf 5procentigen Essig gebracht) und ist nun in der Lage, das erhaltene Gemisch mit dem Essigprober genau auf dieselbe Weise zu prüfen, wie es oben angegeben ist. Die dabei gefundene Gehaltsziffer hat man mit 10 zu multipliciren, um den Gehalt der ursprünglich zur Prüfung vorliegenden Essigessenz zu erfahren.

Fig. 312.

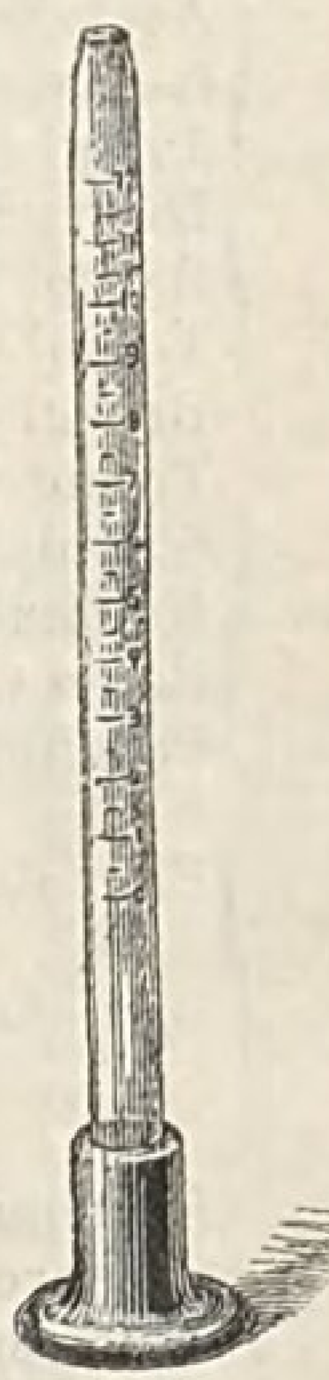
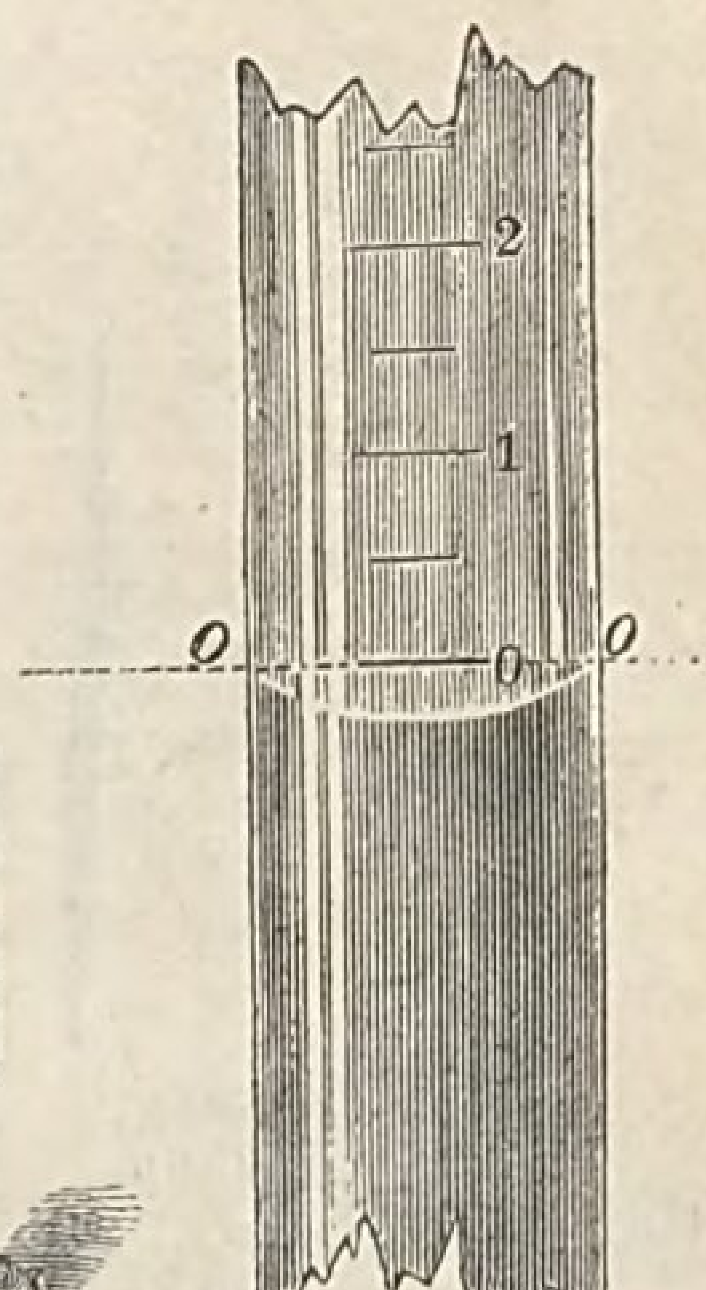


Fig. 313.



Fig. 314.



Darstellung des Essigs aus Holzessig.

Holzessig. Bei der trocknen Destillation des Holzes[1]) bleibt ein Theil des Kohlenstoffes als Kohle zurück und der Rest der Holzbestandtheile tritt theils in Gestalt von Gasen und Dämpfen — Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen —, theils in Form condensirbarer Stoffe auf, welche letzteren nach ihrer Verdichtung eine braungefärbte dicke ölige Flüssigkeit und eine wässrige Schicht unter derselben bilden. Die letztere (der Holzessig) besteht wesentlich aus wässeriger unreiner Essigsäure, etwas Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure, kleinen Mengen von Brenzcatechin und ausserdem Kreosot und dem alkoholähnlichen Holzgeiste (einem Gemenge von Methylalkohol, Allylalkohol, Aceton und essigsaurem Methyl); die braune, dickflüssige Substanz, der Holztheer, besteht aus einer Anzahl flüssiger und fester Stoffe, unter denen neben noch nicht näher untersuchten Brandharzen und Farbstoffen auch Paraffin, Naphthalin, Kreosot, Pyrogullussäure und mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol u. s. w. auftreten. Folgendes Schema zeigt die hauptsächlichsten Produkte, die bei der trocknen Destillation des Holzes sich bilden:

- Holz: a) Holzmasse, b) Hygroskop. Wasser, c) Aschenbestandtheile.
 - Gas
 - Acetylen C_2H_2
 - Aethylen C_2H_4
 - Trityl C_3H_6
 - Ditetryl C_4H_8
 - Benzol C_6H_6
 - Toluol C_7H_8
 - Xylol C_8H_{10}
 - Naphtalin $C_{10}H_8$
 - Kohlenoxyd CO
 - Kohlensäure CO_2
 - Sumpfgas CH_4
 - Wasserstoffgas H_2
 - Theer
 - Benzol C_6H_6
 - Toluol C_7H_8
 - Styrolen C_8H_8
 - Naphtalin $C_{10}H_8$
 - Reten $C_{18}H_{18}$
 - Paraffin $C_{20}H_{42}$ bis $C_{22}H_{46}$
 - Phenole
 - Phenol C_6H_6O
 - Kresylsäure C_7H_8O
 - Phlorylsäure $C_8H_{10}O$
 - Guajakole
 - Brenzcatechin $C_6H_6O_2$
 - Kreosote
 - $C_7H_8O_2$, $C_8H_{10}O_2$, $C_9H_{12}O_2$ — primäre Methylester des Brenzcatechin's und Homologe.
 - Brandharze
 - Holzessig
 - Furfurol $C_5H_4O_2$
 - Ameisensäure CH_2O_2
 - Essigsäure $C_2H_4O_2$
 - Propionsäure $C_3H_6O_2$
 - Buttersäure $C_4H_8O_2$
 - Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$
 - Capronsäure $C_6H_{12}O_2$
 - Crotonsäure $C_4H_6O_2$
 - Angelicasäure $C_5H_8O_2$
 - Aceton C_3H_6O
 - Essigsaures Methyl $C_3H_6O_2$
 - Methylalkohol CH_4O
 - Allyalkohol C_3H_6O
 - Methylamin CH_5N
 - Hydrocoerulignon $C_{15}H_{16}O_6$
 - Phenole, Guajakole und Brandharze
 - Holzkohle
 - Kohlenstoff . . . 85 „
 - Wasserstoff und Sauerstoff 12 Proc.
 - Asche 3 „

1) J. 1864. 477; 1866. 477; 1868. 583; 1871. 659; 1872. 600; 1873. 656 u. 658; 1874. 771; 1875. 886; 1877. 810; 1878. 980; 1880. 417; 1884. 453; 1885. 435.

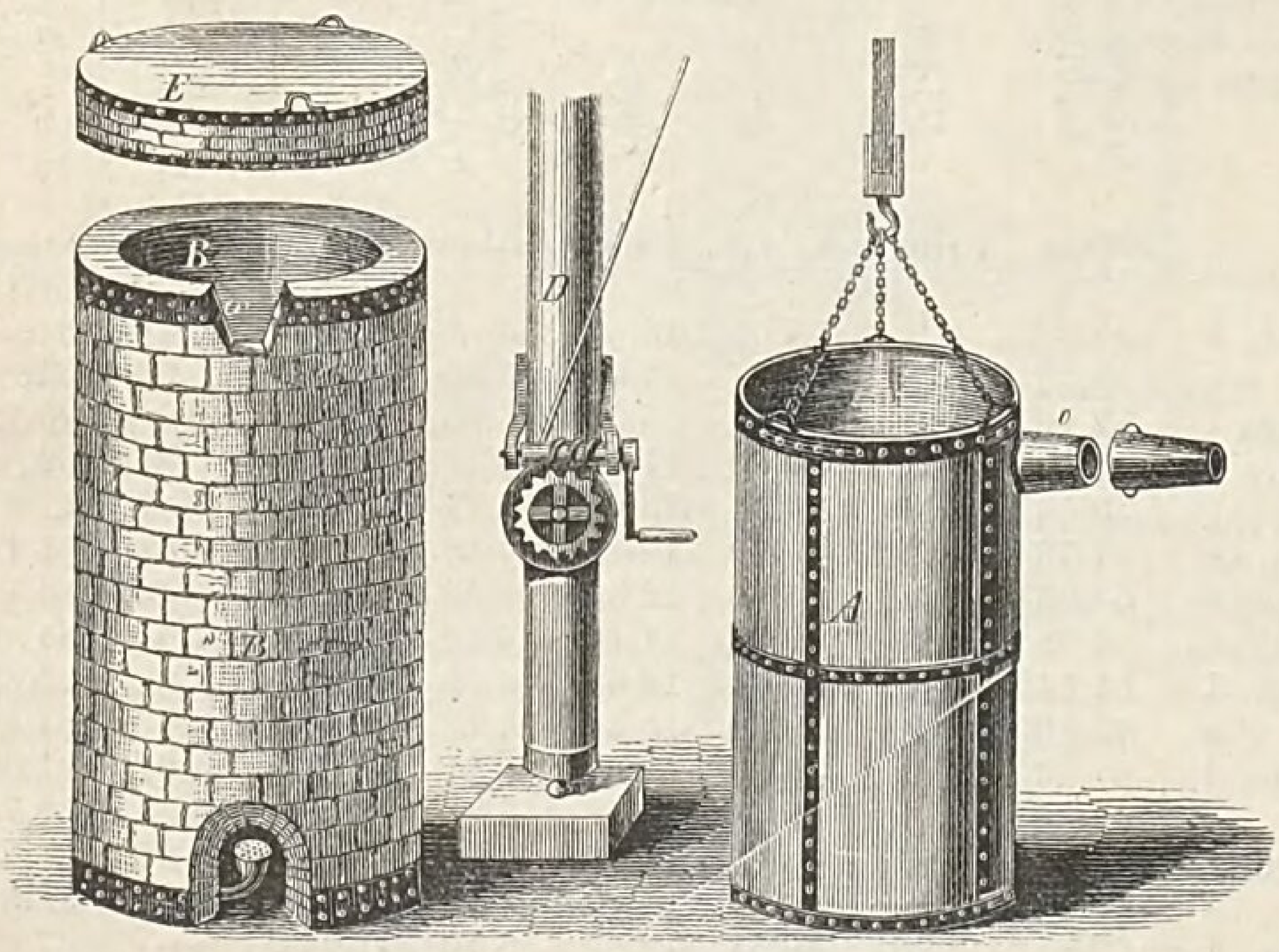
Um die Ausbeute verschiedener Holzarten bei der trockenen Destillation zu bestimmen, benutzte Senff eine gusseiserne Retorte von 60 Centim. Länge und 20 Centim. Durchmesser, welche in einen kleinen Herd eingemauert war. Die damit verbundene Kühlschlange ermöglichte eine völlige Kühlung. Meist wurde gesundes Holz bester Sorte verwendet; unter anbrüchigem Holz wird stark zersetztes verstanden, welches in feuchtem Zustande schwammig, im trockenen mehr oder weniger leicht zerbröckelnd ist. Brand tritt bei Astholz von Laubbäumen ein, wenn dasselbe unter unverletzter Rinde im Freien zum Zwecke des Trocknens aufgestapelt wird. Dasselbe büsst dabei seine zähe faserige Structur völlig ein und wird spröde und brüchig. Sämmtliche Proben wurden lufttrocken verwendet. — Um die Ausbeuten bei langsamer und schneller Destillation festzustellen, wurde entweder die Retorte erst nach dem Beschicken und Schliessen angeheizt und während der Destillation ein kleines Feuer unterhalten, oder das Holz wurde in die glühende Retorte geschoben, diese rasch geschlossen und kräftig gefeuert. Bei 4 bis 6 Kilogrm. Holz dauerte die langsame Verkohlung etwa 6, die schnelle nur etwa 3 Stunden. Nach beendigter Destillation blieb die Retorte bis zu völligem Erkalten geschlossen. Sofort nach dem Oeffnen wurde die rückständige Holzkohle gewogen und nach mehrwöchentlichem Lagern in gewöhnlicher Zimmerluft ihre Gewichtszunahme festgestellt. Von dem Destillate wurden Theer und Rohessig durch

Holzsorte		Gesammtdestillat	Theer	Rohessig		Wasserfreie Säure	Holzkohle		Uncondensirte Gase
					Säure		Gesammt	Gewichtszunahme	
		Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Proc.	Kilogr.	Kilogr.	Proc.	Kilogr.
Carpinus Betulus L. Stamm,	l	52.40	4,75	47,65	13,50	6,43	25,37	6,09	22,23
gesund.	s	48,52	5,55	42,97	12,18	5,23	20,47	10,03	31,01
Rhamnus Frangula L. Geschälte Stämmch., gesund.	l	52,79	7,58	45,21	13,38	6,05	26,50	5,09	20,71
	s	45,38	5,15	40,23	11,16	4.49	22,53	6,85	32,09
Alnus glutinosa Gaertn.	l	50,53	6,39	44,14	13,08	5,77	31,56	6,29	17,91
Stamm, geschält, gesund.	s	47,76	7,06	40,70	10,14	4,13	21,11	9,52	31,13
Betula alba L. Stamm, gesund.	l	51,05	5,46	45,59	12,36	5,63	29,24	1,29	19,71
	s	42,98	3,24	39,74	11,16	4.43	21,46	7,37	35.56
Sorbus aucuparia L. Stamm,	l	51,54	7,43	44.11	12.60	5,56	27,84	4,62	20,62
gesund.	s	46,40	6,41	39,99	10.41	4,16	20.20	8,72	33.40
Fagus silvatica L. Stamm,	l	51,65	5,85	45.80	11,37	5.21	26.69	4 61	21,66
gesund.	s	44,35	4,90	39,45	9,78	3,86	21,90	8,45	33.75
Fagus silvatica L. Ast, gesund.	l	49.89	4,81	45,08	11.40	5,14	26.19	5,95	23,92
	s	43.14	2,90	40.24	10,89	4,38	21.30	8,99	35,56
Populus tremula L. Stamm,	l	47,44	6.90	40,54	12 57	5,10	25,47	—	27,09
gesund.	s	46.36	6,91	39.45	11,04	4,36	21,33	—	32,31
Fagus silvatica L. Ast, brandig.	l	51,31	3.56	47,75	10,08	4,81	23,23	7,56	25.46
	s	47,32	5,99	41,33	8,88	3,67	20,98	—	31,70
Quercus Robur L. Stamm,	l	48,15	3.70	44,45	9,18	4,08	34.68	4,67	17.17
gesund.	s	45.24	3.20	42,04	8.19	3,44	27,73	6,36	27.03
Pinus Abies L. Stamm, gesund.	l	45,37	4,42	40,95	6,66	2,73	30,27	4.85	24,36
	s	51,75	9,77	41,98	5,70	2,39	24,18	6,98	24,07
Pinus Larix L. Stamm, gesund.	l	51,61	9,30	42,31	6,36	2,69	26,74	8,08	21,65
	s	43,77	5.58	38,19	5,40	2,06	24,06	8,72	32,17
Pinus Abies L. Stamm, Anbruch.	l	46,92	5,93	40 99	5,61	2,30	34.30	4,82	18,78
	s	46,35	6,20	40,15	4,44	1,78	24,24	9,63	29,41
Pinus Abies L. Ast, gesund.	l	46,34	8,13	38,21	5,82	2,22	25,55	9,33	28,11
	s	43,85	5,44	38,41	4,20	1,61	23,35	9,93	32,80
Pinus Abies L. Borke.	l	40,53	6,99	33,54	3,34	1,12	30,24	—	29,23
	s	37,80	5,36	32,44	2,64	0,86	31,59	—	30,61

Scheidetrichter getrennt; die Gasmenge ergibt sich aus dem Verluste. Da die Menge des gebildeten Holzgeistes meist der der Essigsäure entspricht, so sind die Versuchsergebnisse nach der Ausbeute an wasserfreier Essigsäure bei langsamer Verkohlung geordnet. 100 Kilogrm. lufttrockenes Holz gaben, langsam (l) bezieh. schnell (s) verkohlt, die in umstehender Tabelle zusammengestellten Zahlen. — Die Ausbeuten an Rohessig, Theer und Kohle sind somit bei den verschiedenen Hölzern nicht wesentlich verschieden, wohl aber der procentische Säuregehalt des gewonnenen Rohessigs und damit der Gewinn an wasserfreier Säure. Laubhölzer geben grössere Ausbeute als Nadelhölzer, Stammholz mehr als Astholz, Holz mehr als Rinde, gesundes Holz mehr als krankes. Bei schneller Verkohlung entstehen mehr Gase auf Kosten der Ausbeute an Destillat und Holzkohle; zudem enthält das Destillat weniger Säure und die Kohle ist mehr hygroskopisch.

Der rohe Holzessig enthält nicht unbedeutende Mengen von Brandharz aufgelöst, ausserdem noch wie bereits erwähnt geringe Mengen von Phenolen und Guajakolen; alle diese Stoffe ertheilen dem Holzessig eine braune Farbe und den bekannten empyreumatischen Geruch und Geschmack, ihnen verdankt aber auch der rohe Holzessig seine ausgezeichnet antiseptische Eigenschaft. Dort, wo die Gewinnung von Holzessig Hauptsache ist, wendet man zur Destillation des Holzes eiserne Retorten an, denen ähnlich, die man bei der Leuchtgasfabrikation anwendet, in Frankreich zuweilen auch stehende Cylinder aus Schwarzblech (siehe Fig. 315). Ein solcher Cylinder *A* hat in der oberen Hälfte eine Oeffnung *o*, an welcher der Vorstoss angeschraubt wird. Auf den Cylinder kommt der Cylinderdeckel, welchen man, sobald der Cylinder mit Holz angefüllt ist, festschraubt; der Cylinder selbst wird mit Hülfe des Kranichs *D* in einen cylinderförmigen Ofen *B* gebracht, welchen man mit dem steinernen Deckel *E* verschliesst. Die durch Erhitzen des mit Holz gefüllten Cylinders sich entwickelnden Produkte gehen durch das Rohr *b* (Fig. 316 S. 695), welches mit dem Cylinder verbunden und zickzackförmig gebogen ist, durch den in dem Gestelle *d* befindlichen Kühlapparat *c*, welchem durch *f* kaltes Wasser zugeführt wird, während das Erwärmte bei *k* abfliesst. Essig, Theer und Holzgeist verflüssigen sich und fliessen in den Bottich *g*, in welchem sich vorzugsweise der Theer absetzt; die leichteren Flüssigkeiten laufen durch *m* nach dem Bottich *h* ab. Die brennbaren Gase werden durch das Rohr *i* ins Freie oder in die Feuerung geleitet, obgleich, wie F. Fischer (J. 1880. 417) gezeigt hat, der Brennwerth derselben nur gering ist. — In grösseren Fabriken benutzt man anstatt der hölzernen Bottiche in die Erde eingelassene gemauerte oder aus Cement construirte Cisternen, von denen eine jede durch ein am oberen Ende befindliches Rohr mit dem nächstfolgenden verbunden ist. Hierbei sammelt sich die grösste Menge des Theers in der ersten Cisterne, während der Holzessig, von mechanisch darin schwimmendem Theer befreit, in die letzte Cisterne übergeht, von wo aus er der weitern Verwendung übergeben wird. Die Holzgasfabriken erzeugen ebenfalls Holzessig.

Fig. 315.

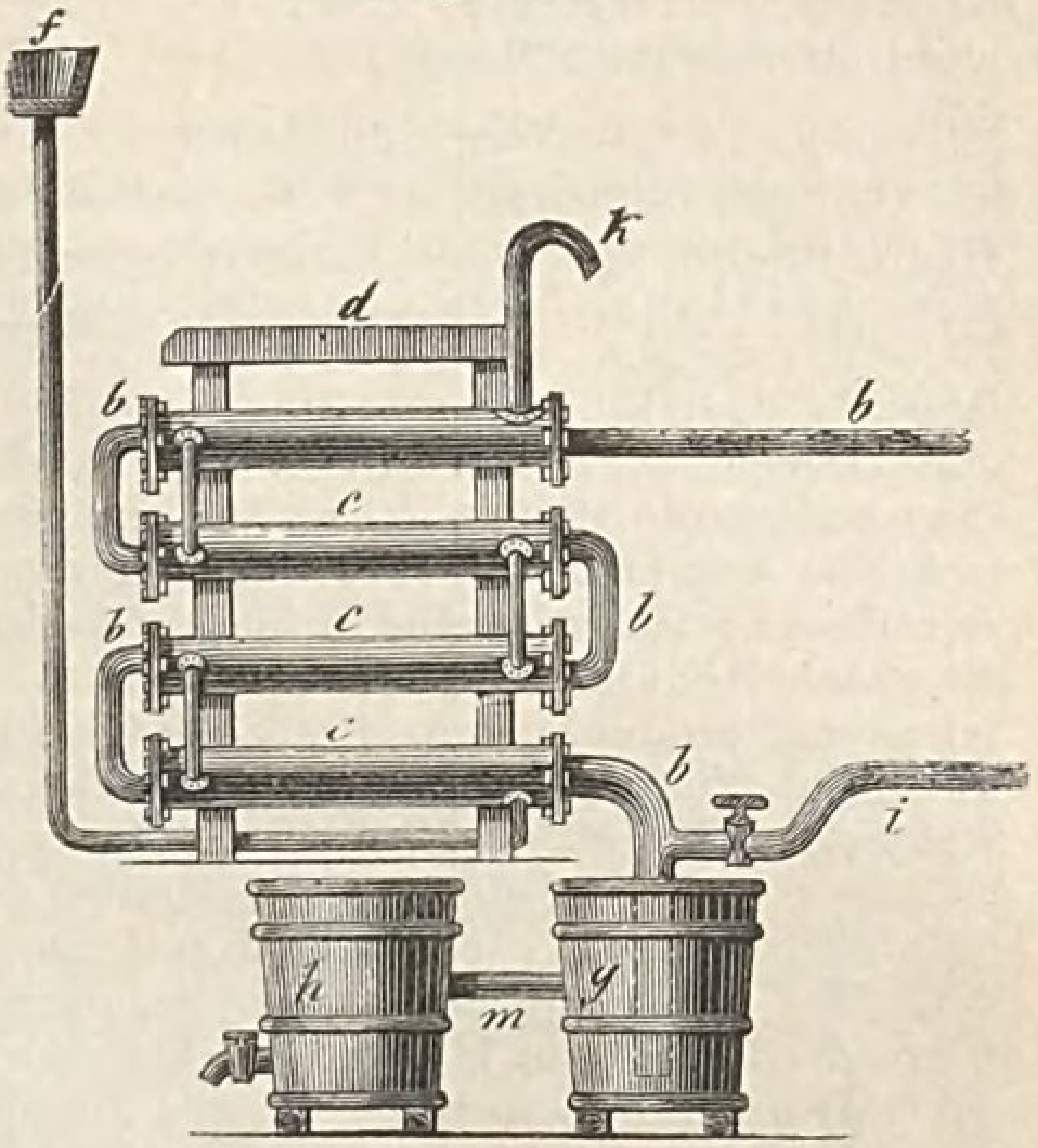


Reinigen des Holzessigs.

Der rohe Holzessig ist eine dunkelrothbraune klare Flüssigkeit von säuerlich theer- und rauchartigem Geruch und Geschmack. Man verwendet einen kleinen Theil des rohen Holzessigs zum Conserviren des Fleisches, von

Holzwerk, Tauen u. dgl.; der grösste Theil dient, theils um verschiedene essigsaure Salze darzustellen, welche in der Färberei und im Zeugdruck in grosser Menge verbraucht werden und dazu schon im unreinen Zustande verwendbar sind wie das holzessigsaure Eisen und die holzessigsaure Thonerde (Eisen- und Alaunbeize), theils zur Darstellung concentrirter Essigsäure (für industrielle Zwecke, z. B. für die Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol) und essigsaurer Salze (namentlich Bleizucker), endlich in sehr bedeutender Menge zur Fabrikation von Essigessenz, die mit dem 10fachen Volumen Wasser verdünnt, Tafelessig gibt.

Fig. 316.



Unter den Mitteln, den Holzessig zu reinigen, ist, wenn man von der empfohlenen Filtration durch gröblich gestossene Holzkohle absieht, das einfachste die Destillation, die man gewöhnlich aus einer kupfernen Blase mit kupfernem Kühlapparate vornimmt. Zuerst geht eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, roher Holzspiritus, über, die auf Methylalkohol verarbeitet wird. Später wird das Destillat reicher an Essigsäure.

Zur Reinigung des Holzessigs ohne Sättigung mit einer Base, will Stoltze von dem Holzessig, nachdem 10 Proc. abdestillirt und für sich als roher Holzspiritus aufgefangen worden sind, 80 Proc. durch Destillation gewinnen, und darin die brenzlichen Stoffe durch Oxydation durch Ozon oder Chlor zerstören. — Die Reinigung des Holzessigs durch Sättigung ist das gewöhnlich angewendete Verfahren; im Wesentlichen wurde es von Mollerat zuerst angegeben. Zunächst wird aus dem Holzessig durch Sättigen mit Kalk und Fällen der Lösung mit Glaubersalz Natriumacetat dargestellt, dieses Salz wird durch Krystallisation gereinigt und dann im trockenen Zustande so weit erhitzt, dass es selbst nicht zersetzt wird, die beigemengten Brenzstoffe aber verkohlt und unlöslich werden, worauf man das reine Salz durch Auslaugen von den Kohlentheilen trennt und daraus die Essigsäure durch Destillation mit Schwefelsäure wieder abscheidet[1]). Erfahrungsgemäss wendet man auf 1 Mol. Natriumacetat 1 Mol. Schwefelsäure an, obgleich, namentlich bei Destillationen im Kleinen, 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Acetat vollständig zersetzt. Im ersten Falle bleibt Natriumsulfat, im zweiten neutrales Sulfat zurück. — Anstatt des Natriumacetates wendet man häufig auch das Kalksalz zur Darstellung der Essigsäure aus dem Holzessig an, welches man durch Sättigen des Holzessigs mit Kalk und Abdampfen zur Trockne darstellt. Das trockene Salz (als graue körnige Masse unter dem Namen Weisskalk, dessen Gehalt an Essigsäure etwa 60 Proc. beträgt, im Handel vorkommend [J. 1885. 438]) wird geröstet, um in gleicher Weise wie bei dem Natriumsalze, die brenzlichen Stoffe zu zerstören. Zur Gewinnung der Essigsäure destillirt man mit Salzsäure. Die Destillation kann in einer Blase mit Helm aus Kupfer und einer Kühlröhre mit Blei, Zinn oder Silber vorgenommen werden. Auf 100 Th. Calciumacetates braucht man 90 bis 95 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht. Der Gebrauch der Salzsäure statt der Schwefelsäure hat den Vortheil, dass eine Verunreinigung des Calciumacetates mit Harzen u. dgl. nichts schadet, wenn nur das Calciumacetat bis zur Entfernung aller flüchtigen Stoffe ausgetrocknet worden war. Bei Anwendung von Schwefelsäure erhält man dagegen eine übelriechende Essigsäure, die viel Schwefligsäure und ausserdem Zersetzungsprodukte der beigemengten Brandharze enthält. Durch Destillation der unreinen Holzessigsäure über Paraffin soll man dem Essig alle übelriechenden Bestandtheile entziehen können[2]).

1) Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei der Fabrikation der Essigsäure aus Holzessig das Kalksalz niemals vollständig durch Glaubersalz zerlegt wird und dass zu gleicher Zeit ein Theil des Fällungsmittels mit dem Gyps als schwerlösliche Verbindung sich abscheidet. Nach Beringer soll es möglich sein, durch unmittelbare Sättigung mit Schwefelnatrium diesen doppelten Verlust zu umgehen und nur sehr reine Essigsäure zu erzeugen.

2) In der Fabrik von P. Seybel in Liesing bei Wien wurde eine Zeit lang der rohe Essig mit Magnesit gesättigt und das Magnesiumsalz durch Schwefelsäure in Essigsäure und verwerthbares Bittersalz zerlegt.

Reine Essigsäure. Die reine Essigsäure (Eisessigsäure), wie man sie aus dem geschmolzenen Natriumacetat durch Destillation mit Schwefelsäure erhält, enthält immer noch einige Procente Wasser, welches man, das bekannte Verhalten der Essigsäure bei niederer Temperatur aus Wasser enthaltender Säure wasserfrei krystallinisch sich auszuscheiden, benutzend, durch Auskrystallisiren der Essigsäure entfernt. Eine Säure, die Citronenöl in allen Verhältnissen löst, entspricht einem Gehalte von 99 Proc., eine solche, welche Citronenöl in dem Verhältnisse von 1 : 10 löst, einem Gehalte von 95 bis 96 Proc. Die seit einigen Jahren von mehreren deutschen Essigfabriken fabricirten Essigessenzen sind im wesentlichen Mischungen von Essigsäure (aus Holzessig) mit Wasser.

Der Holzgeist. Wenn die bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltene saure Flüssigkeit im Grossen abdestillirt wird, so geht zu Anfang eine gelbe Flüssigkeit über, welche leichter ist als Wasser und einen ätherartigen, zugleich brenzlichen Geruch hat. Diese Flüssigkeit (Holzspiritus) besteht hauptsächlich aus Holzgeist (Methylalkohol, Carbinol CH_4O oder $CH_3.OH$), Aceton, essigsaurem Methyl und kleinen Mengen von Allylalkohol, ausserdem auch noch aus einer Reihe von Stoffen, wie das neuerdings darin von Lorin aufgefundene Methylamin, welche für den vorliegenden Zweck nicht weiter in Betracht kommen. Der Methylalkohol wurde 1812 von Taylor entdeckt und lange Zeit als Brennmaterial für Spirituslampen verkauft; erst im Jahre 1822 wurde er von ihm als ein neuer Stoff beschrieben. Der Holzgeist im reinen Zustande ist eine farblose Flüssigkeit von 0,814 spec. Gew., die bei 60,5° siedet. Er hat grosse Aehnlichkeit mit dem Alkohol, sowohl in Bezug auf seine Eigenschaften als seine Zersetzungsprodukte und chemische Constitution, und kann als Brennmaterial für Lampen gebraucht werden, er verdunstet aber rascher und gibt beim Verbrennen nur 5300 W.-E., während Aethylalkohol 7190 W.-E. liefert. Man verwendet ihn ferner zur Schreinerpolitur und zu Harzfirnissen, wozu er jedoch schon ziemlich rein sein muss und wobei seine raschere Verdunstung ein Uebelstand ist. In England soll man ihn auch als berauschendes Mittel versucht haben, ohne dass er Unbequemlichkeiten verursacht habe. Neuerdings verwendet man den Holzgeist in grosser Menge zur Herstellung von Methyljodür und -bromür, dann durch Erhitzen von salzsaurem Anilin und Holzgeist zur Darstellung von Methylanilin, die in der Fabrikation von alkylirten Theerfarben Verwendung finden, so dass der Methylalkohol eine grosse Wichtigkeit für die Farbenindustrie erlangt hat; er dient ferner in Form von Methyläther zur Kälte- und Eiserzeugung. Chlormethyl sowohl als auch Methylalkohol werden seit 1878 in ziemlich bedeutender Menge als Produkte der Verarbeitung der Rübenmelasseschlempe nach dem Verfahren von Vincent (vgl. S. 162) gewonnen. In Schottland erhält man Methylalkohol bei der Verarbeitung der Seealgen nach Stanford's Patent (vgl. S. 253). Die Ermittelung des Methylalkoholgehaltes im käuflichen Holzgeist geschieht am besten durch Umsetzung des Holzgeistes durch Phosphordijodid (PJ_2) in Jodmethyl. 5 Kubikcentim. absoluten Methylalkohols geben 7,19 Kubikcentim. Jodmethyl (J. 1874. 797).

Der Holzgeist wird wegen seiner Verwendung als Denaturirmittel des Spiritus zu gewerblichen Zwecken, welcher mit $^1/_{10}$ seines Volumens Holzgeist vermischt werden muss, gegenwärtig in grösseren Mengen fabricirt.

Conservirung des Holzes.

Allgemeines über Dauer des Holzes. Die Dauer des Holzes gegen die auf seine Zerstörung einwirkenden Einflüsse ist eine höchst verschiedene und weicht selbst bei einer und derselben Holzart, je nach Ursprung, Alter, Jahresringbreite, Splint und Kern sehr ab. Ferner verhalten sich die einzelnen Hölzer unter verschiedenen Umständen, im Freien, unter Dach oder im Wasser verbaut, keineswegs gleich. Buchenholz kann, wenn es fortwährend unter Wasser steht, Jahrhunderte lang dauern, eben so Eichenholz. Erlenholz dauert im Trocknen nur kurze Zeit, unter Wasser hat es dagegen grosse Beständigkeit. Bei der grossen Verschiedenheit des Verhaltens der Holzarten und bei der Mannichfaltigkeit ihrer Anwendung muss man die Dauer des Holzes betrachten je nachdem es in freier Luft, in feuchter oder nasser Lage der Fäulniss oder Zerstörung mehr oder weniger unterworfen ist oder durch verschiedene Insekten, welche zum grossen Theile im Larvenzustande in dem Holze leben, im trocknen Zustande mehr oder minder angegriffen wird.

Reine Holzfaser ist an sich nur wenig der Zerstörung durch die Zeit unterworfen. Wenn man aber dessenungeachtet wahrnimmt, dass das Holz mit der Zeit nachtheilige Veränderungen erleidet, so ist der Grund dieser Erscheinung in Stoffen zu suchen, welche der reinen Holzfaser fremd sind, aber dieselbe stets begleiten, nämlich in den Saftbestandtheilen, unter denen stets auch eiweissähnliche Stoffe sich finden. Diese Veränderungen treten bei den verschiedenen Hölzern nach kürzerer oder längerer Zeit ein. Am längsten widersteht sehr harzreiches Holz, da der Harzgehalt das Eindringen der Feuchtigkeit verhindert. Darauf folgen die Hölzer, welche sehr dichte Holzlagen haben und die eine die Fäulniss aufhaltende Substanz, Gerbsäure oder Tannin, enthalten wie die Eiche. Das Verhalten des mit Wasser völlig bedeckten Holzes ist ein sehr verschiedenes. Mehrere Holzgattungen wie Birke, Aspe, Linde und Weide werden im Wasser nach und nach dergestalt verändert, dass aller Zusammenhang aufhört und das Holz breiähnlich wird. In den Torfmooren trifft man nicht selten Stämme der genannten Holzarten, welche mit dem Spaten eben so leicht durchstochen werden können als die Torfmasse. Andere Hölzer erleiden im Wasser wie bemerkt keine Veränderung und nehmen eine grosse Härte an, so die Eiche, Erle und Föhre.

Die Insekten greifen vorzüglich nur das trockene Holz an; einige leben jedoch auch im grünen Holze der Eiche. Der Splint wird im Allgemeinen leichter angegriffen als der Kern. Ulmen- und Aspenholz, eben so harzreiche Hölzer werden von den Insekten wenig angegriffen. Junge, an Saftbestandtheilen reiche Hölzer, zumal Stangen in der Rinde werden in der Luft bald vom Wurmfrass der Käfer heimgesucht; am meisten suchen die Insekten Erlen, Weiden, Birken, Roth- und Hainbuchen heim. — Auf die grössere oder geringere Dauer haben gewisse Verhältnisse Einfluss, von denen wir im Folgenden einige der wichtigeren anführen wollen: a) die Umstände, unter denen das Holz gewachsen ist. In kälterem Klima erzeugtes Holz ist dauerhafter als das aus wärmeren Gegenden genommene. Armer Boden erzeugt dauerhafteres Holz als feuchter und an Pflanzennährstoffen reicher. Fichtenholz auf einem reichen Mergelboden gewachsen, ist ausserordentlich verschieden von demjenigen, welches auf Felsen langsam erwuchs; b) die Verhältnisse, unter denen das Holz verbraucht wird, sind ferner von grossem Einflusse auf die Dauer des Holzes. Je wärmer und feuchter das Klima und die Temperatur des Ortes, wo das Holz sich findet, desto schneller tritt die Fäulniss ein; umgekehrt conservirt ein trocknes kaltes Klima das Holz ausserordentlich; c) die Zeit des Fällens. Winterholz gilt als dauerhafter als im Sommer gefälltes. Es ist deshalb auch in vielen Forstordnungen gesetzlich verboten, das Holz ausser der „Wadelzeit", welche gewöhnlich vom 15. November bis zum 15. Februar geht, zu fällen.

Bei Anwendung des Holzes zu Landbauten, wo es geschützt gegen Hitze und Feuchtigkeit liegt, hat es fast nur einen Feind, den Holzwurm; wo es hingegen feucht liegt, wo kein Luftzug die Anhäufung der Zersetzungsprodukte hindert, gehen die eiweissähnlichen Stoffe der Saftbestandtheile in Fäulniss über und verändern hierbei die Faser, welche ihren Zusammenhang verliert und zuletzt eine zerreibliche Masse wird. Man nennt diese Zersetzung die Fäulniss, das Vermodern, oder Verstocken des Holzes. Bei Vorhandensein von genügender Feuchtigkeit erzeugt sich auf der Oberfläche der sogenannte Schwamm (Hausschwamm, Holzschwamm). Diese wuchernden Schwämme und Pilze aus der Familie der Hymenomyceten, von denen besonders der Hauspilz *(Thelephora domestica)*, der Hausreisch *(Boletus destructor)* und der Faltenreisch *(Merulius vastator)* auftreten, kündigen sich in ihrem Entstehen durch weisse, immer mehr und mehr sich vergrössernde, in ein graues Fasergeflecht übergehende Flecken an, die später in für die einzelnen Species charakteristische Massen übergehen; so bildet der Hauspilz ästige, häutige Lagen, deren untere Seite aus einem violetten, filzigen Gewebe besteht, während der Rand ein fleckiges Ansehen hat. Der Hausreisch unterscheidet sich durch einen ungleichen, runzligen und weissen Hut; er erscheint, oft weit verbreitet, das ganze Jahr hindurch an feuchten, schadhaften Stellen und zwischen Balken; jung ist er weich und schimmelartig, und schwitzt einen stark, aber nicht unangenehm riechenden Saft aus. Der Faltenreisch zeigt sich an abgestorbenen Baumstämmen, faulenden Balken und Brettern. Flach ausgebreitet, wird er Meter lang, schwammigfleischig, rostbraun, auf der unteren Seite faserig und sammetähnlich; er kriecht auf dem Holze fort und zerstört es nach und nach ganz. Meist wirkt er versteckt, erscheint plötzlich, unter den Dielen hervorbrechend, zerfrisst und durchbricht sie. Aus den Dielen und Ständern geht er in die Wände und greift das Mauerwerk dergestalt an, dass er Steine hebt und zermalmt. In dieser Weise wird er zum Mauerschwamm und entwickelt hier seinen gefährlichsten Charakter. Die Lebenselemente des Schwammes sind Feuchtigkeit, Mangel an Luft und

Licht. Hieraus folgt unmittelbar die Heilmethode, welche darin besteht, die Feuchtigkeit zu entfernen und eine ununterbrochene Luftbewegung herbeizuführen. Unter den chemisch wirkenden Mitteln, die man zur Vertilgung und Verhütung des Hausschwammes anzuwenden vorgeschlagen hat, hat sich Carbolsäure als zweckmässig herausgestellt.

Mehr als auf dem Lande leidet das Holz, das unmittelbar dem Einflusse des Seewassers ausgesetzt ist; hier aber ist der Bohrwurm der gefährlichste Feind. Dieses Thier, aus der Gattung der zweischaligen Weichthiere, bohrt sich in der Jugend mit dem vorn hornartigen Rüssel in das Holz der Pfähle und Schiffe, wächst im Holze, wird bis 36 Centim. lang, vergrössert die gebohrte Röhre und füttert sie mit Kalk aus. Die Bohrwürmer stammen aus den Meeren heisser Länder; die bekannteste Art, *Teredo navalis*, greift die unbeschlagenen Schiffe, Holzdämme u. dgl. an und vermag sie ganz zu durchbohren.

Specielles über Holzconservation.

Die Mittel, welche angewendet worden sind, um die Zerstörung des Holzes durch Fäulniss zu verhüten, beruhen:

1) auf der möglichsten Entfernung des Wassers aus dem Holze vor seiner Verwendung;
2) auf der Entfernung der Saftbestandtheile;
3) auf der Erhaltung einer Luftbewegung um das Holz;
4) auf der chemischen Veränderung der Saftbestandtheile;
5) auf der Vererzung des Holzes und der allmählichen Entfernung des Organischen.

Austrocknen des Holzes.

1. Ausgetrocknetes Holz erhält sich an einem trocknen Orte lange Zeit unverändert, zumal wenn es bei starker Wärme bis zum Braunwerden getrocknet worden ist. Wenn das Holz aber einem feuchten Raume übergeben werden soll, muss es vor seiner Verwendung möglichst lufttrocken und sodann mit einer Substanz überzogen worden sein, welche das Eindringen der Feuchtigkeit in das Holz verhindert. In diesem Sinne wirkt das Bestreichen und Tränken des Holzes mit Leinöl, Holz- und Steinkohlentheer, Torf- und Braunkohlenkreosot und Hydrocarbüren (Mineralöl). Nach Hutin und Boutigny, welche von der Ansicht ausgehen dass die Aufnahme von Feuchtigkeit und zerstörenden Mitteln bei dem Holze stets von dem Hirne ausgehe, taucht man das entsprechende Ende des Holzstückes (der Eisenbahnschwelle) in einen flüssigen Kohlenwasserstoff — Benzin, Petroleum, Photogen, Schieferöl — und zündet diesen an. Nach dem Verlöschen taucht man das Ende 3 bis 6 Centim. tief in eine Mischung von Pech, Theer und Gummilack (besser wol Asphalt) und theert dann das Ganze wie gewöhnlich.

Entfernung der Saftbestandtheile.

2. Die Saftbestandtheile bedingen hauptsächlich die Fäulniss des Holzes und müssen vor der Verarbeitung aus dem Holze entfernt werden. Damit das Holz die geringste Menge Saft enthalte, muss es in den Wintermonaten spätestens im März gefällt werden. Bleiben die gefällten Bäume unentzweigt auf dem Platze liegen, so schlagen sie im Frühjahre aus und der grösste Theil der Saftbestandtheile dient zur Bildung der Blätter. Es ist demnach zweckmässig, die Stämme erst nach dem Abwelken des Gipfels wegzufahren und dann wie gewöhnlich zu trocknen, wenn man nicht vorzieht, das Holz in Darröfen künstlich zu trocknen. Am vollständigsten entfernt man die Saftbestandtheile aus dem Holze durch Auslaugen (Auslohen), welches geschehen kann, a) mit kaltem Wasser, b) mit siedendem Wasser, c) mit Dampf.

Mit kaltem Wasser laugt man das Holz aus, indem man dasselbe längere Zeit in fliessendes Wasser legt; bei Stämmen soll man das Wurzelende dem Strome entgegenkehren. Das Wasser durchdringt nach und nach das Holz und verdrängt den Saft. Es ist klar, dass dieses Verfahren, wenn es von Erfolg begleitet sein soll, viel Zeit erfordert, da das kalte Wasser stärkere Holzstücke nur sehr langsam durchdringt.

Mit siedendem Wasser (durch Auskochen) erreicht man die Entfernung der Saftbestandtheile schneller und vollständiger. Die Holzstücke werden in einem eisernen Kessel ausgekocht, in welchem man sie durch irgend ein einfaches Mittel untergetaucht erhält. Bei

grösseren Holzstücken wendet man mit Wasser angefüllte, grosse, aus Bohlen zusammengefügte Kästen an, in welchen die Erhitzung der Flüssigkeit durch Wasserdampf geschieht. Je nach der Dicke der Hölzer ist das Auskochen nach 6 bis 12 Stunden beendigt.

Zum Auslaugen mit Dampf leitet man in den möglichst dicht zu verschliessenden Kasten anhaltend einen Strom Wasserdampf, um durch Verdichtung desselben zu Wasser die Saftbestandtheile aufzulösen, welche Auflösung (Brühe) durch einen an dem Kasten angebrachten Hahn abgelassen wird. Die Farbe der ablaufenden Brühe ist stets dunkel, bei Eichenholz ist sie schwarzbraun, bei Mahagoni braunroth, bei Lindenholz röthlichgelb, bei Kirschbaum röthlich. Die Operation wird als beendigt angesehen, sobald die Brühe hell abfliesst. Die gedämpften Hölzer werden an der Luft oder in einer Trockenkammer ausgetrocknet; sie sind fester und härter, leichter (das Holz verliert durch das Dämpfen 5 bis 10 Proc. am Gewicht) und zäher als die nicht ausgelaugten Hölzer, ferner auch von weit dunklerer Farbe. Im Allgemeinen glaubt man, dass eine Temperatur von 100° oder etwas darüber, bereits schädlich auf die Holzfaser einwirke, und dass Dampf von etwa 60 bis 70° der passendste sei. Mit dem Dämpfen wird zweckmässig das Theeren des Holzes verbunden, indem man gegen das Ende der Operation zu dem Wasser im Dampfkessel Steinkohlentheeröl fügt, dessen Dämpfe zugleich mit denen des Wassers in das Holz gelangen. Ausser durch Auslaugen hat man die Saftbestandtheile, wenigstens zum Theil, auch durch mechanischen Druck zu entfernen und dadurch das Holz zugleich zu pressen gesucht. Zu diesem Behufe zieht man die Bretter zwischen Walzenpaaren hindurch, welche mehr und mehr eng gestellt werden.

Auch durch Luftdruck hat man den Saft aus den Stämmen entfernt, indem man nach Barlow an dem einen Ende des Stammes ein metallenes Gehäuse luftdicht befestigt und in dasselbe mittels einer Druckpumpe Luft eintreibt, welche das Holz durchdringt und den Saft am andern Ende abzufliessen nöthigt. Die beiden letzteren Methoden sind jedoch umständlich, kostspielig und nicht sicher, und deshalb keiner allgemeineren Anwendung fähig.

Luftdrains. 3. Die Unterhaltung einer Luftcirculation um das Holz durch Anbringung von Luftdrains ist dort, wo die Möglichkeit des Anbringens gegeben ist, ein vorzügliches Mittel, Holz zu conserviren. Besonders bei Fussböden ist die Anwendung von Luftdrainirung sehr zu empfehlen, die Luftzugkanäle stehen auf der einen Seite durch Ventile mit der äussern Luft, auf der andern Seite mit den Schornsteinen in Verbindung.

Chemische Veränderung der Saftbestandtheile. 4. Ein vorzügliches Mittel, um die Zerstörung des Holzes durch Fäulniss zu verhüten, ist die chemische Veränderung der Saftbestandtheile, um sie dadurch in einen Zustand überzuführen, in welchem sie nicht mehr als Fermente wirken können. Hierher gehört in gewisser Hinsicht das bekannte Mittel, Holzwerk, welches der Feuchtigkeit ausgesetzt werden soll, z. B. in die Erde zu rammende Pfähle, durch Erhitzen oder durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure oberflächlich zu verkohlen, wodurch die Holzsubstanz bis zu einer gewissen Tiefe zersetzt und ausserdem das Holz mit einer Schicht von Kohle bedeckt wird, welches schon an und für sich antiseptisch wirkt. Die Ankohlung oder Carbonisation des Holzes geschieht entweder mit Hülfe einer Gasflamme oder einer direkt aus Steinkohle erhaltenen Flamme. Der hierzu dienende Apparat von Lapparent (J. 1868. 707) wird seit 1866 auf den Werften der Marine zu Cherbourg, neuerdings auch in Pola und Danzig angewendet. Die Ankohlung des Holzes als Präservirungsmittel hat vielfache Vertheidiger aber auch heftige Gegner gefunden. Bei einer andern Klasse von Mitteln wird das Holz in seiner ganzen Masse mit gewissen Stoffen getränkt, welche sich entweder mit den Saftbestandtheilen verbinden oder dieselben in einer solchen Weise verändern, dass sie nicht mehr der Fäulniss fähig sind. Von den zahllosen Imprägnationsmethoden, die für Holz, namentlich für Eisenbahnschwellen, seit etwa zwanzig Jahren in Vorschlag gebracht worden sind, seien nur folgende vier angeführt, die eine grössere Verbreitung gefunden haben:

1) Kyan's conservirende Flüssigkeit ist Quecksilberchloridlösung in sehr verschiedener Concentration. Für die Eisenbahnschwellen der englischen Bahnen besteht die Lösung aus 1 Kilogrm. Sublimat und 46 Liter Wasser, auf anderen Bahnen aus 1 Kilogrm. Sublimat und 80 bis 180 Liter Wasser. Man legt die Schwellen einfach in lange wasserdichte, hölzerne Tröge, welche die Lösung enthalten und lässt sie im Verhältniss zu ihrer Dicke längere oder kürzere Zeit darin. Nach Erfahrungen bei dem Kyanisiren von Eisenbahnschwellen auf der badischen Bahn soll man

Hölzer von		82	Millim.	Stärke	4	Tage
„	„	55 bis 150	„	„	7	„
„	„	150 „ 180	„	„	10	„
„	„	180 „ 240	„	„	14	„
„	„	240 „ 300	„	„	18	„

in die Lösung einlegen, welche 1 Kilogrm. Sublimat auf 200 Liter Wasser enthält[1]). Die herausgenommenen Hölzer werden mit Wasser abgewaschen, mit Reisbesen abgerieben und dann vor Regen und Sonne geschützt zum Trocknen aufgebaut. Die Wirksamkeit des Quecksilberchlorids beruht hauptsächlich darauf, dass es mit den Eiweisssubstanzen des Saftes unlösliche Verbindungen bildet, welche der Fäulniss widerstehen; es wird nach und nach dabei zu Quecksilberchlorür (Calomel) reducirt, welches allmählich zum Theil als weisse Auswitterung an der Oberfläche des Holzes erscheint. Ungeachtet der grössten Vorsicht, welche man den Arbeitern anempfiehlt, wie sorgfältiges Waschen der Hände und des Gesichtes gleich nach der Arbeit, Verbinden von Mund und Nase während derselben, ist es doch kaum möglich, einzelnen Vergiftungsfällen vorzubeugen, die man indessen durch sofortigen Genuss von viel Milch, am besten von in Wasser eingerührtem Eiweiss unschädlich macht. Nach englischen Angaben soll man Holzwerk, das für den Bau von Treibhäusern oder Wohnungen verwendet werden soll, nicht kyanisiren dürfen, selbst wenn es nachher mit Firniss überstrichen wird. Zuerst kränkelten und starben zum Theil alle mit dem kyanisirten Holze in Berührung gekommenen Pflanzen, später zeigte sich an allen Pflanzen im ganzen Treibhause jahrelang der nachtheilige Einfluss. Erdmann hat das Unzureichende des Kyanirens nachgewiesen und gezeigt, dass die Sublimatlösung nicht sehr tief eindringt und daher das Holz zwar vor dem Anfaulen von Aussen, aber nicht vor der im Innern vor sich gehenden Verstockung schützt. Man hat deshalb in England versucht, das Kyanisiren dadurch intensiver zu machen, dass man das Holz in luft- und wasserdichte Tröge einschloss und die Sublimatlösung nach dem Auspumpen der Luft durch Druck einpresste. Das Kyanisiren ist auf jeden Fall eine zwar kostspielige aber nichtsdestoweniger bewährte Imprägnationsmethode. Vor einigen Jahren hat man anstatt des reinen Quecksilberchlorids ein Doppelsalz von der Formel $HgCl_2 + 2KCl$ zum Kyanisiren vorgeschlagen. Man erhält dasselbe durch Zersetzen einer Lösung von Carnallit mit Quecksilberoxyd.

2) Burnett (1840) schreibt 1 Kilogrm. Chlorzink auf 90 Liter Wasser vor, womit unter Anwendung von Hochdruck das Holz getränkt wird. Burnettirte Stämme, 5 Jahre in sumpfiges Erdreich eingegraben gewesen, zeigten nicht die geringste Veränderung, während andere, unpräparirte, völlig zerstört waren. Das Chlorzink ist als Imprägnationsmittel der Bahnschwellen auf vielen deutschen Eisenbahnen in Anwendung. Neben dem Chlorzink wird vielfach der Kupfervitriol (oder nach Rottier schwefelsaures Cuprammon) und das holzessigsaure Zink (nach Scheden's Vorschlag) zur Conservirung des Holzes angewendet. Die Wirksamkeit der Kupfer- und Zinksalze ist dadurch zu erklären, dass sich im Innern des Holzes durch Ausscheidung von basischem Salz und durch Verbindung des Metalloxydes mit Farbstoffen, Gerbsäure, Harz u. s. w. unlösliche, die Holzfaser einhüllende Verbindungen bilden.

3) Für die Eisenbahnschwellen hat sich das Kreosotiren auf vielen Bahnen als die vorzüglichste Conservationsmethode bewährt.

4) Payne nahm zwei Patente (das erste 1811), welchen der Gedanke zu Grunde liegt, das Holz zuerst mit der Lösung eines Salzes zu tränken, dann die Lösung eines zweiten Salzes nachfolgen zu lassen, welches mit dem ersten einen Niederschlag bildet. Er wählte zuerst Eisenvitriol- oder Alaunlösung und liess Chlorcalcium- oder Sodalösung nachfolgen. Später aber bediente er sich auflöslicher Schwefelmetalle (Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum), und als zersetzender Flüssigkeit der Schwefelsäure oder des Eisenvitriols. Das Holz kommt in ein Gefäss, welches luftleer gemacht und dann mit der ersten Salzlösung angefüllt wird, deren Eindringen ins Holz man noch durch Druck befördert; ebenso wird, nach Entfernung der ersten, die zweite Salzlösung eingepresst. In einigen Fällen ist es nöthig, das Holz zwischen dem Imprägniren mit den zweierlei Flüssigkeiten ganz oder theilweise zu trocknen. Das Payne'sche Verfahren, welches bei mehreren grossen Gebäuden in England in Anwendung gekommen ist, hat ausser der Verwahrung gegen Fäulniss noch den Zweck, das Holz weniger brennbar zu machen. Denselben Zweck verfolgen Buchner und Eichthal durch Tränken des Holzes mit Eisenvitriol und dann mit einer Lösung von Wasserglas, wodurch die Poren des Holzes mit Ferrosilicat ausgefüllt werden. Ransome suchte dasselbe durch Imprägniren mit Wasserglas und darauf folgende

1) Im Grossherzogthum Baden werden jährlich gegen 15 000 Kilogrm. Quecksilberchlorid (im Werthe von etwa 120 000 Mark) zum Kyanisiren verbraucht. Das Kyanisiren ist ferner eingeführt auf der Main-Neckar-Bahn, der Main-Weser-Bahn, den bayerischen und den k. württembergischen Bahnen.

Tränkung mit einer Säure zu erreichen. Der Niederschlag durch wechselseitige Zersetzung muss sich an der Peripherie des Holzes zuerst bilden und so gewiss ein Hinderniss abgeben für weiteres Eindringen derselben. Der von Wagner 1862 gemachte Vorschlag, Hölzer dadurch zu conserviren, dass man sie mit unlöslichen Seifen wie Aluminiumoleat, Kupferoleat, Zinkpalmitat u. dgl. imprägnirt, hat im Kleinen gute Resultate ergeben.

Vererzung des Holzes.

5) Wenn man mit den Namen mineralisirtes, petrificirtes, metallisirtes, incrustirtes Holz mit irgend einer anorganischen Substanz imprägnirte Hölzer überhaupt bezeichnet, so verdient doch diesen Namen in der That nur ein solches Holz, dessen Poren dergestalt mit Mineralsubstanzen angefüllt sind, dass eine Vererzung des Holzes, ein Zurückdrängen des Organischen stattgefunden hat. Diese sogenannte Vererzung des Holzes geschieht durch Zusammenbringen desselben mit einer schwefelkiesreichen Kohle, deren Schwefelkies (Vitriolkies) durch Verwitterung in Eisenvitriol übergeht. In Folge der Hygroscopicität der Kohle sowie durch auffallenden Regen löst sich allmählich der Eisenvitriol auf, dringt nach und nach in das Holz ein, wodurch mit der Zeit durch Bildung von basischem Ferrisulfat eine Vererzung des Holzes erreicht wird. Der Werth dieses ursprünglich von Strützki (1834) herrührenden, später von Apelt empfohlenen Verfahrens ist ein sehr zweifelhafter, da Kuhlmann (1859) den zerstörenden Einfluss des Eisenoxydes auf Holzfaser festgestellt hat. Das mit basischem Ferrisulfat imprägnirte Holz ist nach einer gewissen Zeit sicher kein Holz mehr.

Boucherie's Imprägnationsmethode.

6) Boucherie's Imprägnationsmethode. Um das Holz vollständig und bis in das Innere der Faser mit solchen Stoffen zu imprägniren, welche das Holz vor der Zerstörung schützen, benutzt Boucherie die Kraft, mit welcher der Holzsaft in einem lebenden Baume von der Wurzel in alle Theile des Baumes getrieben wird. Wenn man einen Baum fällt und denselben sofort mit dem untern Ende in eine Lösung des Salzes, das zum Tränken des Holzes dienen soll (Kupfervitriol, holzessigsaures Eisen) stellt, so ist nach einigen Tagen das Holz von dem Salze durchdrungen. Später hat man versucht, die gefällten Hölzer aufrecht zu stellen und durch aufgesetzte trichterartige Säcke von getheerter oder mit Kautschuk überzogener Leinwand die Salzlösung hinein zu giessen, welche durch hydrostatischen Druck den Saft verdrängt und dessen Platz einnimmt. Anstatt der Salze, die dem Holze nur Dauer verleihen sollen, wendet man auch färbende Substanzen an, um dem Holze für Schreinerzwecke verschiedene Färbung und das Aussehen fremden Holzes zu geben; so gibt holzessigsaures Eisen dem Holze eine braune Färbung; lässt man auf die Absorption der Eisenflüssigkeit die einer gerbenden Flüssigkeit folgen, so färbt sich die Holzmasse grau oder blauschwarz. Unter unsern Holzarten ist die Platane eine derjenigen, welche für derartige Färbungen am geeignetsten ist. Störend ist hierbei, dass die Imprägnirungsflüssigkeit das Holz nicht immer gleichmässig durchdringt und so undurchdrungene, ungefärbte Stellen entstehen. Ausser der Platane und Linde werden Buche, Weide, Ulme, Erle, Birnbaum beim Behandeln nach Boucherie vollständig durchdrungen, nicht im Kerne, sondern nur im Splinte werden imprägnirt Tanne, Fichte, Eiche. Esche, Pappel und Kirschbaum gestatten der Imprägnationsflüssigkeit fast keinen Eintritt.

Tabak.

Tabak.

Das zur Fabrikation von Rauch-, Schnupf- und Kautabak angewendete Material kommt von verschiedenen einjährigen Pflanzen aus dem Geschlecht Nicotiana, der Familie der Solaneen angehörig, die noch bis zum 52⁰ nördlicher Breite cultivirt werden, ursprünglich aber in den warmen Erdstrichen einheimisch sind. Die besten Tabaksorten sind die amerikanischen, namentlich die aus den südlichen Staaten der Union, Maryland, Virginien u. a., aus Varinas in dem Staate Orinoko, aus der Havanna auf Cuba, von Portorico u. s. w. Von den europäischen Tabaksorten sind zu erwähnen die holländischen, ungarischen, türkischen, französischen und Pfälzer Tabake. In Europa cultivirt man drei botanisch von einander verschiedene Arten des Tabaks. Sie sind:

1) der gemeine oder virginische Tabak (Nicotiana tabacum), mit grossen lanzettförmigen Blättern, welche dicht an dem Stengel stehen, sich in der Hälfte meist umbiegen, während die Rippen breit und mit spitz ablaufenden Nebenrippen versehen sind;
2) der Marylandtabak (Nicotiana macrophylla), mit breiteren und nicht so zugespitzten Blättern wie die des gemeinen Tabaks;

3) der Bauerntabak (Nicotiana rustica) zeichnet sich durch seine eirunden, blasigen, mit längerem Stiele versehenen Blätter und durch seine grüngelben, kürzeren Blüthen von jeder anderen Art aus.

Die Güte des Tabaks ist abhängig vom Klima, von der Beschaffenheit des Bodens und des Samens, das Gedeihen der Pflanzen von der Lage der Felder u. dgl. Nächst dem Weinstock gibt es wol kein Bodenerzeugniss, bei welchem der Einfluss der Cultur ein so grosser ist als beim Tabaksbau. Dieser Einfluss ist um so mehr in Betracht zu ziehen, als der Tabak in vielen Gegenden Deutschlands zu den Hauptquellen des Erwerbes gehört.

Chemischer Bestand der Tabaksblätter. Unter den Bestandtheilen der Tabaksblätter finden sich als charakteristische das Nicotianin, das Nicotin und die Tabaksäure. Das Nicotianin oder Tabakskampher ist eine fettartige Substanz, welche den angenehmen Geruch des Tabakdampfes und einen bittern aromatischen Geschmack besitzt. Dieser Stoff ist noch unvollständig untersucht. Der Ansicht der Tabakfabrikanten zufolge ist diejenige Tabaksorte die vorzüglichste, welche das meiste Nicotianin enthält[1]). Das Nicotin ($C_{10}H_{14}N_2$) ist eine organische Base und erscheint im reinen Zustande als farbloses Oel von betäubendem Tabaksgeruch und ätzendem Geschmack, das sich in Wasser, Weingeist, Aether und Oelen auflöst. Es ist, schon in kleiner Gabe eingenommen, ein tödtliches Gift; schon in sehr geringer Menge wirkt es heftig auf die Bewegungsnerven und erzeugt Convulsionen und später Lähmung. Die Menge des Nicotins in den Tabaksblättern erscheint zu der Qualität in keiner Beziehung zu stehen. Nach Schloesing enthalten 100 Theile trockner entrippter Tabak aus Frankreich bis 8 Proc., Havanna nur 2 Proc. Nicotin.

Trockner Schnupftabak enthält ungefähr 2 Proc. Nicotin, durchschnittlich im nicht getrockneten Zustande 33 Proc. Wasser, was den Nicotingehalt auf 1,86 Proc. herabdrückt. Das Nicotin ist in dem Tabak in Form eines Salzes enthalten. Die charakteristische Säure des Tabaks, die Tabaksäure $C_3H_4O_4$, hat grosse Aehnlichkeit mit der Aepfelsäure und ist nach neueren Untersuchungen (vielleicht) mit ihr identisch. Ausser diesen Stoffen enthalten die Tabaksblätter eiweissartige Bestandtheile, Holzfaser, Gummi, Harz. Die Tabaksblätter sind sehr reich an mineralischen Bestandtheilen; die Menge derselben beträgt 19 bis 27 Proc. vom Gewicht der trocknen Blätter. Merz fand 23,33 Proc. Asche von einer Tabaksorte aus der Gegend zwischen Nürnberg und Erlangen. 100 Th. dieser Asche enthielten 26,96 Kali, 2,76 Natron, 39,53 Kalk, 9,61 Magnesia, 9,65 Chlornatrium, 2,78 Schwefelsäure, 4,51 Kieselerde, 4,20 Ferriphosphat. Breidenbaugh fand in der Asche verschiedener Sorten von amerikanischen Tabakblättern in 100 Th. 1,26 Kieselerde, 7,54 Chlor, 7,45 Schwefelsäure, 3,71 Phosphorsäure, 33,96 Kalk, 8,48 Magnesia, 33,90 Kali und 3,70 Natron. In jeder Tabaksorte findet sich endlich auch Kaliumnitrat, dessen Menge jedoch zur Verbrennlichkeit des Tabaks in keiner Beziehung steht.

Tabakfabrikation. Man verlangt von einem guten Rauchtabak, dass sein Rauch einen angenehmen Geruch besitze und nicht knellere, auf der Zunge kein beissendes Gefühl hervorbringe, endlich nicht zu stark sei. Das frische getrocknete Tabaksblatt kann diesen Anforderungen nicht genügen, da es reich an eiweisshaltigen Bestandtheilen ist, die beim Brennen einen widrigen Geruch nach verbranntem Horn erzeugen, da ferner der grosse Gehalt an Nicotin Unbehaglichkeiten beim Rauchen hervorrufen würde. Der Zweck der Zubereitung der Tabakblätter ist demnach, die eiweisshaltigen Stoffe zu zerstören, den grossen Nicotingehalt herabzudrücken, das Parfüm des Tabaks zu entwickeln und endlich den Blättern die zur Benutzung als Rauch- und Schnupftabak geeignete Form zu geben. Das Wesentliche bei der Zubereitung der Tabaksblätter ist eine bei 35° vor sich gehende Gährung, durch welche die im feuchten Zustande auf Haufen geschlagenen Blätter den grössten Theil der eiweissartigen Bestandtheile verlieren, dagegen angenehm riechende, durch die Gährung entwickelte Stoffe aufnehmen. Der Fabrikant kommt dem Gährungsprocess durch die sogenannte Sauce zu Hülfe, mit welchem Namen das Befeuchtungs-

1) Dem Anschein nach ist das Nicotianin nahe verwandt dem Cumarin ($C_9H_8O_2$), das in den Tonkabohnen *(Dipterix odorata)*, im Waldmeister *(Asperula odorata)*, im *Melilotus officinalis* und *Anthoxanthum odoratum*, sowie in den Fahamblättern (*Angraecum fragrans*) und den Blättern von *Liastris odoratissima* (aus der Familie der Asteraceen) sich findet. Daher vielleicht auch instinktmässig die Anwendung der Tonkabohnen zum Aromatisiren des Tabaks und die des Melilotus zum Beimengen des Rauchtabaks, wie es in Ungarn häufig geschieht. Vielleicht hat die in der neueren Zeit ausserordentlich in Aufnahme gekommene Anwendung der Benzoësäure bei der Tabakfabrikation den Zweck, ein Surrogat für den geringen Nicotianingehalt der schlechteren Tabaksorten abzugeben.

wasser der Blätter bezeichnet wird. Bei der Ernte des Tabaks legt man die Blätter zu 10 bis 12 Stück übereinander, die Blätterhaufen werden an einen trockenen Ort gebracht, mit einem Tuche bedeckt und so lange liegen gelassen, bis sie anfangen zu schwitzen. Sodann hängt man die einzelnen Blätter zum Trocknen an Schnüren auf, wickelt dann um ungefähr 30 Blätter ein Blatt, um eine sogenannte Decke zu erhalten, und presst den Tabak in dieser Gestalt in grosse Fässer, in welchen er sich etwas erwärmt. Darauf besprengt man die Blätter mit Salzwasser und lässt sie, auf einander gelegt, bis zur Erwärmung liegen. Das Besprengen und Hinlegen wird so lange wiederholt, als der Tabak sich noch merklich erwärmt. Man trocknet ihn nun vollständig an der Luft und presst ihn nicht selten auf mehrere Jahre in Fässer ein.

Rauchtabak. Behufs der Rauchtabakfabrikation werden die Blätter sortirt, d. h. diejenigen Blätter zusammengebracht, die gleiche Farbe und gleiche Dicke haben. Nach dem Sortiren werden die dickeren Rippen ausgeschnitten (die Blätter entrippt), weil dieselben als wesentlich aus Holzfaser bestehend, beim Rauchen Holzrauch entwickeln würden. Sodann werden die Blätter saucirt oder gebeizt, d. h. mit einer besonders zubereiteten Sauce getränkt, die wesentlich aus Salzen (Kochsalz, Salpeter, Salmiak, salpetersaurem Ammoniak), zuckerhaltigen, weingeistigen und organischsauren, sowie gewürzhaften Substanzen besteht. Die Salze dienen zur Beförderung der Haltbarkeit und des langsameren Verbrennens, die übrigen Körper hauptsächlich zur Bildung jener angenehm riechenden Aether. Die saucirten Blätter lässt man in Fässern gähren, sodann bei mässiger Wärme auf Horden trocknen und auf der Schneidemaschine zerschneiden. Der unzerschnittene gesponnene Tabak führt den Namen Rollentabak. Eine sehr beliebte Form des Rauchtabaks ist die Cigarre, die aus der Einlage und dem Deckblatt besteht. Die Eigenschaft der Cigarren, durch das Ablagern an Güte zu gewinnen, scheint nicht sowohl auf dem vollständigeren Austrocknen, als vielmehr auf einer Art Nachgährung zu beruhen.

Beim Rauchen erhält der Rauchende ausser den Produkten der Verbrennung des Tabaks (Kohlensäure, Wasser und etwas Ammoniak) auch die Produkte der trockenen Destillation in den Mund, welche letztere dem Tabakrauche das Charakteristische geben. In dem Rauche sind die Dämpfe des Nicotianins und des Nicotins enthalten, ferner ein eigenthümliches Brandöl, Buttersäure, Kohlensäure, Ammoniak, Paraffin, Brandharz, so wie wahrscheinlich etwas Essigsäure, ferner Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgase. Es ist bemerkenswerth, dass Kreosot und Phenol sich beim Rauchen des Tabaks durchaus nicht bilden; aus diesem Grunde ist vielleicht der Tabakrauch weit weniger scharf, namentlich die Augen weit weniger angreifend, als der Holzrauch.

Die Verbrennlichkeit einer Tabaksorte steht in keiner Beziehung zum Salpetersäuregehalt, denn während der daran reiche Kentucky schlecht brennt, ist der daran arme Java, Maryland, brasilianische und ungarische Tabak leicht verbrennlich. Die Verbrennlichkeit des Tabaks in ihren verschiedenen Graden ist erst von Schloesing zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden. Es hat sich dabei ergeben, dass der im Wasser lösliche Theil der Asche eines verbrennlichen Tabaks stets Kaliumcarbonat enthält und zwar um so mehr, je verbrennlicher der Tabak ist; der Auszug der Asche von nicht verbrennlichem, d. h. verkohlendem Tabak enthält kein Kaliumcarbonat, sondern nur Kaliumsulfat und Chlorkalium. Ein nicht verbrennlicher Tabak wird verbrennlich, wenn man ihn mit der Lösung eines Kaliumsalzes einer organischen Säure (Aepfelsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Weinsäure) behandelt und dann trocknet; ein verbrennlicher Tabak wird dagegen unverbrennlich, wenn man ihm Calciumsulfat oder Chlorcalcium oder die entsprechenden Magnesium- und Ammonverbindungen einverleibt. Der Grund davon scheint darin zu liegen, dass die Kaliumsalze der organischen Säuren beim Verkohlen eine voluminöse, wenig zusammenhängende und sehr poröse Kohle liefern, die leicht verbrennt, während die Kohle der Calciumsalze der organischen Säuren, unter gleichen Verhältnissen gebildet, wenig voluminös und fest ist und nur schwierig verbrennt.

Schnupftabak. Die Blätter zur Fabrikation des Schnupftabaks werden auf ähnliche Weise sortirt und saucirt wie die zu Rauchtabak. Zur Bereitung der Sauce wendet man vorzugsweise Ammoniaksalze und aromatische Stoffe an. Die saucirten Blätter werden, nachdem sie eine erste Gährung durchgemacht haben, zusammengeschnürt, diese dann gemahlen (rappirt), gesiebt und dadurch in gröbere und feinere Sorten gebracht. Nach dem Sieben wird er angefeuchtet und häufig noch einer zweiten Gährung unterworfen. Im Schnupftabak ist das Nicotin (etwa 2 Proc.) theils frei, theils als neutrales oder basisches (wahrscheinlich essigsaures) Salz vorhanden; das Ammoniak ist darin ebenfalls an eine Säure gebunden; beiden Salzen verdankt der Schnupftabak seine reizende Wirkung auf die Nasenschleimhaut. Um das Austrocknen des Schnupftabaks zu verhüten, erhält derselbe zuweilen einen Zusatz von Glycerin.

Der Zweck der Gährung in der Schnupftabaksfabrikation scheint zu sein 1) die Bildung eines Fermentols oder einer Aetherart, welcher der Schnupftabak sein Aroma verdankt; 2) die Vernichtung eines Theiles ($^2/_3$) des Nicotins des Tabaks, ohne welche der Schnupftabak eine zu energische Wirkung auf den Organismus ausüben würde; 3) das Hervorrufen der alkalischen

Beschaffenheit, bedingt durch die theilweise Zersetzung der organischen Säuren des Tabaks; 4) die Entwickelung des specifischen Tabakgeruches durch sich bildende Dämpfe von kohlensaurem Ammoniak (und wahrscheinlich Ammoniakbasen wie Aethylamin) und Nicotin; 5) die Umwandlung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Tabaks in Ammoniak, wodurch der Verlust an Ammoniak durch Verflüchtigung desselben ausgeglichen wird, und in schwarze Substanzen (Humuskörper), welchen der Schnupftabak seine dunkelbraune Farbe verdankt.

Technische Anwendung der ätherischen Oele und Harze.

Aetherische Oele und Harze im Allgemeinen. Die ätherischen Oele und Harze kommen meist fertig gebildet in der Natur vor. Die ersteren ertheilen den Pflanzen den ihnen eigenthümlichen Geruch. Das ätherische Oel findet sich in den Pflanzen in Zellen eingeschlossen, daher kommt es, dass der Geruch nach dem Zerquetschen der Pflanze deutlicher hervortritt. Zwischen den Fingern fühlen sie sich nicht fettig wie die fetten Oele, sondern rauh an. Eine grosse Anzahl ätherischer Oele hat die Eigenschaft, aus einer ammoniakalischen Silberlösung das Silber als einen Silberspiegel abzuscheiden, daher früher ihre Anwendung zur Spiegelversilberung. Die ätherischen Oele werden

Darstellung der ätherischen Oele. auf verschiedene Weise, meist aber dadurch erhalten, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser destillirt. Obgleich der Siedepunkt dieser Oele weit über dem Wasser liegt, so wird doch durch die Wasserdämpfe das ätherische Oel mit fortgerissen. Oele mit sehr hohem Siedepunkte pflegt man mit Kochsalz durch Destillation aus den Pflanzentheilen abzuscheiden. Zur Trennung des überdestillirten Oeles von dem mit übergegangenen Wasser bedient man sich der bekannten

Florentiner Flasche. Florentiner Flasche. Auf diese Weise gewinnt man das Anis-, Kamillen-, Kümmel-, Lavendel-, Pfefferminz-, Nelken-, Zimmt-, Rosmarinöl u. s. w. Das Terpentinöl wird durch Destillation des Terpentins mit Wasser gewonnen. Einige

Darstellung durch Auspressen. ätherische Oele, die in den betreffenden Pflanzentheilen in grossen Mengen enthalten sind, stellt man durch Auspressen dar, dies ist der Fall bei dem Citronen-, Bergamott-, Pomeranzen- und Apfelsinenöl. Während die meisten ätherischen Oele schon durch den Vegetationsprocess entstanden sind, gibt es

Unter Mitwirkung des Wassers. einige, die sich aus den Pflanzentheilen erst bei der Berührung und Destillation mit Wasser bilden. Zu diesen gehört das Bittermandelöl (Benzaldehyd), das unter dem Einflusse des Wassers aus dem Amygdalin unter Mitwirkung der Synaptase oder des Emulsins, aber auch in tadelloser Qualität aus dem Toluol (Behandeln desselben in siedendem Zustande mit Chlor und Ueberführen des hierbei gebildeten Chlorbenzyls durch Kochen mit Bleinitrat in Bittermandelöl: $2C_7H_7Cl + Pb(NO_3)_2 = 2C_7H_6O + PbCl_2 + N_2O_3 + H_2O$) entsteht, ferner das Senföl, das

Ausziehen mittels fetter Oele. man auch durch Destillation von Jodpropyl mit Schwefelcyankalium künstlich darstellt, endlich auch das Wintergrünöl (Veronikaöl, von *Gaultheria procumbens*), wesentlich der Methylester der Salicylsäure, das man ebenfalls künstlich erhält. Gewisse ätherische Oele, die nur in sehr geringer Menge vorhanden sind, zieht man durch Digestion der Vegetabilien mit fettem Oele oder besser mit ge-

Eigenschaften der ätherischen Oele und Anwendung derselben. schmolzenem Paraffin aus; auf diese Weise extrahirt man Jasmin, Veilchen, Hyazinthen u. s. w. Neuerdings ist zur Extraction auch Chlormethyl in Vorschlag gebracht worden. Die ätherischen Oele sind in Wasser etwas löslich, in Alkohol in um so grösserer Menge, je mehr das Oel Sauerstoff enthält. Auf dieser Eigenschaft beruht ihre Anwendung in der Parfümerie und in der Liqueurfabrikation.

Parfümerie. Die Parfümerie beschäftigt sich mit der Darstellung von riechenden Wässern *(Esprits, eaux de senteur)*, Duftextracten *(extraits d'odeur)*, der

parfümirten Seifen, Pommaden u. s. w. Die riechenden Wässer bestehen aus einer Lösung verschiedener ätherischer Oele in Alkohol. Der dazu angewendete Alkohol muss fuselfrei und ohne allen fremden Beigeruch, die ätherischen Oele von bester Qualität sein. Es ist am passendsten, die Oele nur in dem Alkohol zu lösen und die Lösung monatelang vor dem Gebrauche lagern zu lassen. Die früher gebräuchliche Destillation ist nicht nur nicht nothwendig, sondern auch sogar nachtheilig, da des höheren Siedepunktes wegen ein Theil der ätherischen Oele in der Destillirblase zurückbleibt.

Die *Eau de mille fleurs* wird dargestellt durch Auflösen von 60 Grm. Perubalsam, 120 Grm. Bergamottöl, 30 Grm. Nelkenöl, 15 Grm. Neroliöl, 15 Grm. Thymianöl in 9 Liter Alkohol und Zusatz von 4 Liter Orangeblütenwasser und 120 Grm. Moschustinktur, die man durch Digestion von 15 Grm. Zibeth und 75 Grm. Moschus mit 2 Liter Alkohol dargestellt hat. — *Eau de Cologne* (und die ihr entsprechende *Acqua di Felsina* von Pietro Bartolotti in Bologna) erhält man durch Auflösen von 32 Grm. Orangenschalenöl, einer gleichen Menge Bergamottöl, Citronenöl, *Essence de Limette*, *Essence de petits grains* 16 Grm., *Essence de Cedro*, einer gleichen Menge *Essence de Cedrat*, *Essence de Portugal*, 8 Grm. Neroliöl und 4 Grm. Rosmarinöl in 6 Litern Alkohol und 2- bis 3stündiges Erwärmen der Lösung in grossen Glasballons bis auf 50°.

Die Duftextrakte *(extraits d'odeur)* werden meist durch Ausziehen der vorher mit den Düften frischer Blumen beladenen fetten Oele und Fette mit Alkohol oder in neuerer Zeit mit Glycerin dargestellt. — Seit 1851 hat man (nach dem Vorschlage von Döbereiner) auch künstlich dargestellte Verbindungen in der Parfümerie angewendet, so eine alkoholische Lösung von Amylacetat unter dem Namen Birnöl *(pear-oil)*, Amylvalerat als Aepfelöl *(apple-oil)*, Amylbutyrat als Ananasöl *(pine apple-oil)*, Aethylpelargonat als Quittenöl, Aethylsuberat als Maulbeeressenz. Als Niobe-Essenz *(Essence de Niobée)* hatte Dusart in Wien (1873) rohen benzoësauren Methylester ausgestellt. Als künstliches Bittermandelöl kommt Nitrobenzol, gemengt mit Nitrotoluol vor, das im minder reinen Zustande als *Essence de Mirbane* bezeichnet und in grosser Menge zu Zwecken der Pafümerie, in noch grösserer aber als Material der Anilinbereitung dargestellt wird. — Die parfümirten Fette (Pommaden) erhält man entweder durch Infusion, indem man die Blüten mit warmen fetten Oelen oder Fett von etwa 65° digerirt, oder durch kalte Parfümirung des Fettes durch Schichtung desselben mit den Blüten *(enfleurage)*. Seit einigen Jahren bedient man sich (in Nizza und Cannes) zur Enfleurage solcher Gerüche, die nicht in Form von ätherischen Oelen auftreten können, wie der Reseda, Veilchen, Tuberosen des Paraffins, welches den aufgenommenen Wohlgeruch mit Leichtigkeit und vollständig an Alkohol abgibt. Bei der Herstellung von Pommaden und ähnlichen Präparaten ist in neuerer Zeit ein Theil der animalischen und vegetabilischen Fette durch Vaseline (Mineralfett) ersetzt.

Chemische Parfüms.

Liqueurfabrikation.

Der Zweck der Liqueurfabrikation ist, Branntwein durch Zusatz von Zucker oder Glycerin und aromatischen Stoffen in ein dem Gaumen angenehmeres Getränk zu verwandeln. Man unterscheidet feine Liqueure (Rosoglio) und ordinäre (Aquavite), je nachdem zu ihrer Herstellung vorzüglich reine Materialien angewendet worden sind oder nicht. Die mit viel Zucker versetzten ölartigen Liqueure heissen Crêmes, die mit ausgepressten Fruchtsäften, Zucker und Weingeist dargestellten Ratafia.

Die Basis der Liqueurfabrikation ist ein völlig fuselfreier Spiritus oder Branntwein; die Vegetabilien, welche man zur Darstellung der Liqueure benutzt, lassen sich in drei Abtheilungen bringen. Die erste Abtheilung umfasst Pflanzensubstanzen, die nur wegen ihres Gehaltes an ätherischem Oele Anwendung finden wie Kümmel- und Anissamen, Wachholderbeeren, Pfefferminze, Citronenschalen, Orangeblüten und bittere Mandel. Ueber diese Substanzen wird der Branntwein abdestillirt. Meist wendet man indessen jetzt, anstatt den Branntwein zu destilliren, Lösungen der käuflichen ätherischen Oele (Kümmelöl, Anisöl u. s. w.) in Weingeist an und nennt das letztere Verfahren die Fabrikation auf kaltem Wege. Die zweite Abtheilung enthält diejenigen Vegetabilien, die sowohl wegen des ätherischen Oeles, als auch wegen ihres Gehaltes an bitteren aromatischen Stoffen Anwendung finden, es sind dies z. B. die Wurzeln des Kalmus, Enzian, Zittwer, Orangenschalen, unreife Pomeranzen, Wermuth, Nelken, Zimmt, Vanille. Diese Pflanzensubstanzen werden mit Branntwein oder Spiritus übergossen und entweder in der Kälte behandelt oder bei 50 bis 60° digerirt (aber nicht destillirt). Der Auszug führt den Namen Tinctur. Die dritte Abtheilung umfasst diejenigen Früchte, deren Saft zur Fabrikation der Ratafia Anwendung finedn; hierzu gehören Kirschen, Ananas, Erdbeeren, Himbeeren u. s. w.

Der Saft dieser Früchte wird mit Spiritus versetzt und versüsst. — Zum Versüssen der Liqueure wendet man eine Auflösung von 2 Kilogrm. Zucker in 1 Liter Wasser, die vorher aufgekocht und mit Eiweiss geklärt worden ist, an. Es ist rathsam, die Zuckerlösung siedend mit der weingeistigen Flüssigkeit zu mischen. Den Gehalt an Alkohol, den man den Liqueuren gibt, ist 46 bis 50 Proc. Um die Liqueure für das Auge angenehm zu machen, ertheilt man ihnen häufig eine Färbung, und zwar roth durch Sandelholz und Cochenille oder (arsenfreies) Anilinroth, gelb durch Safflor, Ringelblumen und Curcuma, blau durch Indigtinctur, grün durch Mischen von gelb und blau, violett durch Anilinviolett. Die durch Digestion dargestellten Liqueure färbt man zuweilen durch Zuckercouleur dunkler braun. Die Crêmes enthalten auf das Liter Flüssigkeit etwa 0,5 Kilogrm. Zucker oder eine entsprechende Menge von Glycerin. Als Beispiel sei angeführt der Maraschino (4 Liter Himbeerwasser, 1 3/4 Liter Orangeblütwasser, 24 Grm. Kirschwasser, 9 Kilogrm. Zucker, 9 Liter Weingeist von 89 bis 90 Proc.). Die Liqueure sind den Crêmes sehr ähnlich, enthalten aber etwas weniger Zucker; Englisch Bitter (80 Grm. das Gelbe der Pomeranzenschalen, 90 Grm. Chinarinde, 90 Grm. Enzian, 120 Grm. Cardobenedictenkraut, 120 Grm. Tausendgüldenkraut, 120 Grm. Wermuth, 60 Grm. Veilchenwurzel mit 54 Liter Branntwein von 50 Proc. digerirt, die Tinctur versetzt mit 6 Kilogrm. Zucker); Iva ist ein erst in neuerer Zeit in Aufnahme gekommener und besonders bei Alpenreisenden sehr beliebter, feiner Liqueur, welcher aus der Iva, dem im Oberengadin landesüblichen Namen *Achillea moschata* (Moschusschafgarbe oder Wildfräuleinkraut) in Samaden und neuerdings namentlich in Chur bereitet wird. Kirschen (20 Liter Kirschsaft, 20 Liter Spiritus von 85 Proc., 15 Kilogrm. Zucker); gewöhnlich setzt man noch 4 bis 8 Liter Bittermandelwasser hinzu; Pfefferminze (45 Grm. Pfefferminzöl aufgelöst in 1 Liter Spiritus von 80 Proc., die Lösung gesetzt zu 54 Liter Spiritus von 72 Proc., versüsst mit 30 Kilogrm. Zucker, der aufgelöst worden in 26 Liter Wasser; wird durch Indigotinctur und Curcuma grün gefärbt). Der Absinth ist eine (ohne Zuckerzusatz bereitete) Lösung von Wermuth- und Anisöl in schwachem Alkohol.

Harze. Die ätherischen Oele haben die Eigenschaft, sich an der Luft, oder auch in der Pflanze selbst zu verdicken und dadurch in einen neuen Stoff überzugehen, welchen man Harz[1]) nennt. Man findet die Harze im Pflanzenreiche sehr häufig. Einige derselben, wie das Harz der Coniferen, fliessen in Verbindung mit dem ätherischen Oele von selbst aus und erhärten an der Luft. Andere Harze stellt man durch Ausziehen der betreffenden Pflanzentheile mit Alkohol und Verdampfen des Auszugs zur Trockne, oder durch Fällen des alkoholischen Auszugs mit Wasser dar. Man theilt die Harze ein in Weichharze oder Balsame und in die Hartharze. Die Weichharze sind Lösungen der Harze in ätherischen Oelen, zu ihnen rechnet man den Terpentin, den Perubalsam; zu den Hartharzen den Bernstein, das Anime, den Copal, das Dammarharz, den Mastix, den Schellack, die Benzoë. An die Harze schliessen sich die Schleimharze an, welche in Folge von Einschnitten als dicke milchige Säfte aus den Pflanzen ausfliessen; sie haben meist einen starken Geruch und unterscheiden sich von den Harzen dadurch, dass sie, mit Wasser zusammengerieben, eine trübe milchige Flüssigkeit geben. Zu den Schleimharzen gehören die Asa foetida, das Gummigutt u. s. w., den Beschluss dieser Klasse von Stoffen machen das Kautschuk, die Guttapertja und die Balata.

Anwendung der Harze als Siegellack. Siegellack besteht wesentlich aus Schellack, zu welchem man etwas Terpentin gesetzt hat, um ihn schmelzbarer und weniger zerbrechlich zu machen. Zu dem rothen und wenig gefärbten Siegellacke wendet man möglichst farbloses Gummilack an, während man zu den dunklen und schwarzen Sorten des Siegellacks das gefärbteste Gummilack setzt. Ausser dem Schellack und dem Terpentin gehört zur Zusammensetzung der Siegellacke noch ein Zusatz von erdigen Stoffen, welcher nicht nur das Gewicht der Masse vermehren soll, sondern auch den Zweck hat, dem zu schnellen Abtropfen und Rinnen des Siegellacks Einhalt zu thun. Man nimmt Kreide, Magnesia, gebrannten Gyps, Zinkweiss, neuerdings auch Barytweiss, Porzellanerde und Kieselguhr (Infusorienerde). Um fugenfreies rothes Siegellack dar-

1) Vgl. J. Wiesner, Die technisch verwerthbaren Gummiarten, Harze und Balsame, Erlangen 1869 und J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs, Leipzig 1873.

zustellen, schmilzt man in einer eisernen Pfanne 4 Th. Gummilack über gelindem Kohlenfeuer und setzt dann 1 Th. venetianischen Terpentin und 3 Th. Zinnober unter fortwährendem Umrühren hinzu. Gewöhnliche rothe Siegellacke stellt man dar aus:

	1.	2.	3.	4.	5.
Schellack	550	620	550	700	600
Terpentin	740	680	600	540	600
Kreide und Magnesia	300	200	—	—	—
Gyps oder Zinkweiss	200	—	—	—	—
Kieselguhr	—	—	—	—	200
Barytweiss	—	100	380	300	200
Zinnober	130	220	340	300	300
Terpentinöl	—	—	—	20	25

Wenn die Masse abgekühlt ist, so rollt man sie auf einer Marmortafel zu Rollen aus oder giesst sie in Messingformen. Einige Sorten Siegellack pflegt man zuweilen mit Benzoë, Storax, Tolu- und Perubalsam wohlriechend zu machen. Die verschieden gefärbten Sorten stellt man dar, indem man den Zinnober durch Kobaltultramarin, chromsaures Bleioxyd, gebranntes Elfenbein u. s. w. ersetzt. Die marmorirten Lacke werden durch Malaxiren verschiedenartig gefärbter Massen erzeugt. Zu den geringeren Siegellacksorten und zu dem sogenannten Packlack nimmt man anstatt des Zinnobers Mennige und zuweilen auch rothes Eisenoxyd; das Gummilack wird bei diesen Sorten durch ein Gemenge von Colophonium und gepulvertem Gyps oder Kreide ersetzt. Neuerdings verwendet man neben oder statt des Schellacks das Acaroïdharz (von *Xanthorrhoea hastilis*).

Asphalt. Asphalt (Bergtheer, Judenpech) ist ein schwarzes glänzendes, zerbrechliches Harz, das wahrscheinlich durch allmähliche Oxydation von Erdöl entstanden ist und in grosser Menge auf der Insel Trinidad an der Nordküste von Südamerika (vor der Mündung des Orinoco), auf dem todten Meere schwimmend, auf Cuba, bei Limmer vor Hannover, bei Vorwohle in Braunschweig, im Elsass, Val de travers in Neufchatel u. a. gefunden wird. Es löst sich wenig in Alkohol, leicht in Steinöl, Terpentinöl, Benzol und Photogen. Man benutzt es zu schwarzem Lack, zum Aetzgrund für Kupferstecher, als dunkelbraune Lasurfarbe in der Oelmalerei u. dgl. Man verwendet den natürlichen Asphalt oder Asphaltstein (mit zähem Erdpech durchdrungener, poröser Kalkstein) zur Pflasterung, deren Dauerhaftigkeit und Vorzüge sich darauf gründen, dass die Masse ungeachtet der grossen Entzündlichkeit des Asphalts wegen des Zuschlags bei Feuersbrünsten nicht anbrennt, und dass dieselbe durch den Zuschlag (Kalk und Sand) hinreichend elastisch ist, um sich bei starker Hitze auszudehnen und bei starker Kälte wieder zusammenziehen zu können, ohne zu springen. Die Macadamisirung der Strassen mit Asphalt besteht in den grossen amerikanischen Städten der Union schon seit Jahren. Auch in einigen Grossstädten Europas, wie Berlin, Paris, London, St. Petersburg, Wien und namentlich Buda-Pest sind Versuche mit der Asphaltpflasterung gemacht worden, die überall vom günstigsten Erfolge begleitet waren. Gegenwärtig wird der grösste Theil des Asphalts oder Asphaltpeches, der in der Firniss- und Lackbereitung Anwendung findet, durch Eindicken des Theeres der Gasfabriken erhalten. In neuerer Zeit stellt man (in Bochum) Asphaltröhren, d. h. mit Asphalt imprägnirte Röhren aus Papier zu Gas- und Wasserleitungen dar, die allen Anforderungen entsprechen sollen.

Kautschuk. Das Kautschuk[1]) oder das elastische Gummi (Caoutschuk, Federharz, Gummi elasticum), welches nach Wallach (J. 1885. 462) zu den Polyterpenen $(C_{10}H_{16})_x$ gehört, wird in den Milchsäften vieler Pflanzen, namentlich der Artocarpeen, Euphorbiaceen und Apocyneen angetroffen. Von den Artocarpeen liefern Kautschuck Ficus elastica, F. indica, Artocarpus integrifolius, von den Euphorbiaceen Siphonia elastica, von den Apocyneen Urceola elastica und Vahea gummifera.

Das meiste Kautschuk gewinnt man am Amazonenstrom aus Syphonia elastica. In die Bäume werden Einschnitte gemacht und in angeklebten Thonnestern wird die Milch aufgefangen,

1) Vgl. J. 1877. 1016; 1880. 834; 1881. 948; 1882. 1042; 1883. 1175; 1884. 1201.

dann aus diesen kleinen Gefässen in Sammelbehälter gefüllt; sie enthält etwa 32 Proc. Kautschuk. Der Sammler nimmt ein keulen- oder spatelförmiges Holz, bestreicht es mit Thon oder Lehm, taucht es in die Milch und lässt den Kautschuküberzug über einem stark rauchenden Feuer trocknen, taucht wieder ein, lässt trocknen und wiederholt diese Arbeit so oft, bis sich eine genügend dicke Schicht gebildet hat; diese wird dann an der Seite aufgeschnitten und das Holz herausgezogen. Das so gewonnene Kautschuk kommt als feinstes Paragummi in den Handel. Schuhe oder Flaschen werden in derselben Weise über einer Thonform hergestellt und die Form dann durch Erweichen entfernt. Nach Herstellung dieser feinsten Sorte wird aus der stark verunreinigten Milch eine mit den an den Bäumen anhängenden Brocken gemischte zweite Sorte gewonnen, die unter dem Namen Negrohead (Negerkopf) in den Handel kommt. Aus der brasilischen Provinz Ceara kommt eine Sorte Kautschuk in den Handel unter dem Namen Ceara Scrops, welches aus der an den Bäumen getrockneten Masse besteht. In Nicaragua wird die Milch in grossen Trögen mit Wasser verdünnt, die sich abscheidende Masse gesammelt, getrocknet, gepresst und mit Kautschukbändern umwickelt. — Roxburgh erhielt 1810 einen mit Honig gefüllten Korb aus Silket, der inwendig mit Kautschuk überzogen war, um ihn wasserdicht zu machen; er forschte nach woher der Kautschuk gekommen, und entdeckte die Ficus elastica, wovon in Assam der Kautschuk gewonnen wird, in fast genau derselben Weise, wie in Südamerika, indem man entweder die Flüssigkeit verdunsten lässt oder durch Eingiessen in kochendes Wasser zum Gerinnen bringt. Auf Madagaskar wird Kautschuk aus der Vahea (Apocyneen), und an der Westküste Afrikas besonders aus Landolphia in derselben Weise, wie oben angegeben, gewonnen.

Das Kautschuk ist im gereinigten Zustande durchsichtig, in dünnen Lagen weiss, in dicken etwas gelblich. Es hat keine Spur von faseriger Textur, ist vollkommen elastisch und wird beim Ausziehen unklar und faserig. In der Kälte wird es fest und ist dann schwierig biegsam, aber nicht spröde. Sein spec. Gew. ist 0,925. Durch heisses Wasser und durch Wasserdampf wird das Kautschuk weich, ausserdem aber nicht verändert. Durch Chlor, verdünnte Säuren, durch Alkalilaugen wird es nicht verändert, durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure dagegen schnell zerstört. Wenn man stark ausgedehntes Kautschuk einige Minuten in kaltes Wasser taucht, so ist es nach dem Herausnehmen aus dem Wasser unelastisch, erlangt aber beim Tauchen in bis auf 45° erwärmtes Wasser seine frühere Elasticität wieder. Beim Erwärmen wird das Kautschuk weicher, schmilzt bei ungefähr 200° zu einer schmierigen Masse, die nach dem Erkalten nicht wieder fest wird. Bei Zutritt der Luft erhitzt, brennt es mit leuchtender und russender Flamme. Im erwärmten Zustande lässt sich das Kautschuk mit Schwefel und anderen Stoffen zusammenkneten, wodurch es in vulkanisirtes und hornisirtes Kautschuk übergeführt werden kann. Bei der trockenen Destillation erhält man aus dem Kautschuk Oele, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen (Kautscheen, Heveen u. s. w.), und sich besonders als Auflösungsmittel für Kautschuk eignen.

Lösungsmittel des Kautschuk.

Das Kautschuk löst sich wenig in weingeistfreiem Aether, leichter in den durch trockene Destillation des Kautschuks entstehenden Oelen, in einem ähnlichen, welches sich bei der Destillation der Steinkohlen bildet, in gereinigtem Terpentinöl, Petroleum und in Schwefelkohlenstoff. Mit Terpentinöl findet weniger ein Auflösen, als ein Aufquellen des Kautschuks statt; um die Klebrigkeit der Oberfläche dieser Lösung zu beseitigen, stellt man aus 1 Th. Kautschuk und 11 Th. Terpentinöl einen dünnen Brei her und rührt in diesen $^1/_2$ Th. einer heissen concentrirten Lösung von Schwefelkalium (K_2S_5) in Wasser ein; die so erhaltene gelbe Flüssigkeit hinterlässt das Kautschuk vollkommen elastisch und nicht klebrig. Die Lösung in leichtem Steinkohlentheeröl (sogenanntem Benzin), sowie in den als Lampenöl nicht verwendbaren Antheilen des Petroleums, Photogens und Solaröls eignet sich vorzugsweise, um Stücke Kautschuk zu vereinigen; leider hängt solchen Gegenständen der unangenehme Geruch des Oeles lange Zeit an. Das vorzüglichste Lösungsmittel ist der Schwefelkohlenstoff; diese Lösung trocknet äusserst schnell ein und hinterlässt das Kautschuk unverändert und geruchlos. Wird dem Schwefelkohlenstoff eine kleine

Menge Alkohohl beigemengt, so wirkt er nicht mehr auflösend auf Kautschuk, dagegen bewirkt er eine solche Aufschwellung und Erweichung desselben, dass es in diesem Zustande leicht vulkanisirt und gut verarbeitet werden kann. Das Kautschuk dient zum Auswischen der Bleistiftstriche, zum Wegnehmen von Schmutz auf Papier, zur Darstellung von Bändern, Platten, Fäden, Schnüren, Röhren, unter dem Namen *India-Rubber-Sponge* als Schwammsurrogat, zur Fabrikation elastischer Gewebe (Hosenträger, Handschuh-, Strumpf- und Schnürbänder) und wasserdichter Zeuge, zu Kitt und zur Darstellung von vulkanisirtem und hornisirtem Kautschuk.

Verarbeitung und Anwendung des Kautschuks.

Vulkanisirtes Kautschuk.

Vulkanisiren des Kautschuks. Bis zum Jahre 1820 wurde Kautschuk fast nur zum Radiren benutzt, woher der englische Name „India Rubber" stammt; 1823 machte Macintosh zuerst seine wasserdichten Gewebe, welche noch heute diesen Namen führen, die aber den Mangel zeigten, dass sie in der Kälte hart und unelastisch wurden. Verbreiteter wurde die Anwendung erst, als 1842 Goodyear, 1843 Hancock und Lüdersdorff das Vulkanisiren, die Herstellung einer chemischen Verbindung des Kautschuks mit Schwefel, erfanden. Das ältere Verfahren zum Vulkanisiren besteht darin, dünne Platten von Kautschuk in geschmolzenen, bis auf 120° erhitzten Schwefel zu tauchen, 10 bis 15 Minuten darin zu lassen (wodurch sich das Gewicht des Kautschuks 10 bis 15 Proc. vermehrt), sodann zwischen Cylindern tüchtig durchzukneten und endlich noch bis auf 150° zu erhitzen. Jetzt verwendet man folgendes Verfahren:

Um das Kautschuk zu verarbeiten, muss es zunächst gereinigt werden; dies geschieht, indem das durch kochendes Wasser erweichte Kautschuk mittels cannelirter Walzen zerrissen wird, unter fortwährendem Auffliessen eines Strahles kalten Wassers, welches alle Unreinigkeit wegspült. Das gereinigte Kautschuk, von den Reinigungswalzen in Form von durchlöcherten Fellen kommend, wird getrocknet und in Knetmaschinen (Masticator) zu einem cylinderartigen Körper geknetet, der in Pressen zu einem solchen von rechteckigem Querschnitte von etwa 1,83 Meter Länge, 0,3 Meter Breite und 175 Millim. Stärke gepresst und dann in mehr oder weniger dünne Platten zerschnitten als Halbfabrikat, sogenannte Patentplatte, zur weiteren Verarbeitung gelangt, z. B. zu Schläuchen, Saugern, chirurgischen Apparaten u. s. w. Die aus Patentplatte erzeugten Gegenstände werden durch Eintauchen in eine Mischung von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel (SCl_2) vulkanisirt, eine Methode, welche von Parkes i. J. 1846 entdeckt wurde. Zu anderen Zwecken wird das gereinigte Kautschuk in einer aus 2 neben einander gelagerten hohlen Walzen, die sich mit ungleicher Geschwindigkeit drehen und mit Dampf erwärmt werden können, bestehenden Knetmaschine mit Schwefel gemischt. Die fertige Mischung wird auf erwärmten Walzen (Kalandern) zu dünnen Platten ausgewalzt, aus denen dann alle in der Technik, Chirurgie u. s. w. gebrauchten Gegenstände fabricirt werden.

Das rothe Antimonsulfuret (Kermes) bildet in neuerer Zeit ein beliebtes Mittel zum Vulkanisiren des Kautschuks, dem es gleichzeitig eine rothbraune Farbe ertheilt. Man benutzt das vulkanisirte Kautschuk (Weichgummi) zu wasserdichten Gefässen, zu Flaschen zur Aufbewahrung des Aethers, zu Buchdruckwalzen, zu Gasleitungsröhren, zu Spritzenschläuchen, zu biegsamen Pfeifenröhren, zu Cigarrenspitzen, zu Eisenbahnpuffern, anstatt der bisher gebräuchlichen Wagenfedern, zu Billardbanden, zu Zahn- und anderen Bürsten, Fussteppichen, Kinderspielwaaren (hohle Bälle, Schreipuppen, Schreithiere, Luftballons), zu Schwimmgürteln, Kissen, Gummischuhen, Kamptulikon (Tafeln für Fussböden aus Kautschuk und Korkabfällen) u. s. w.

Hornisiren des Kautschuks. Was seit dem Jahre 1852 unter der Benennung Hartgummi, hornisirtes Kautschuk oder Ebonit vorkommt, ist eine von Goodyear entdeckte Modifikation des vulkanisirten Kautschuks, die sich durch braunschwarze oder auch schwarze Farbe, eine dem Horn oder Fischbein fast gleichkommende Härte und Elasticität auszeichnet und deshalb zu ganz andern Artikeln geeignet ist als das gewöhnlich vulkanisirte Kautschuk, z. B. zu Kämmen aller Art, zu Schirmgriffen und Stockknöpfen, zu Spazierstöcken, Schirmrippen, Planchettes, die aber in Bezug auf Elasticität und Steife dem Fischbein nicht gleichkommen, Federhaltern, Messerheften, Furnieren für Möbelbekleidungen, Stethoskopen, Hörröhren, Flöten und anderen Blasinstrumenten, Winkeln und Linealen, Schreibfedern, Gewehrkolben, Schleifsteinen, künst-

lichen Gebissen, Schmucksachen u. s. w. Die Bereitung des hornisirten Kautschuks ist die nämliche wie die Fabrikation von vulkanisirtem Kautschuk. Die hornähnliche Beschaffenheit lässt sich zwar schon durch Steigerung des Schwefelzusatzes (auf 100 Th. Kautschuk 30 bis 60 Th. Schwefel) ohne andere Beimischungen erreichen; je mehr Schwefel genommen wird, desto grösser ist die Härte und desto geringer die Elasticität der Masse, das vulkanisirte Kautschuk jedoch verträgt Zusätze von fremdartigen pulverförmigen Stoffen, welche deren Härte vermehren, theils auch die Farbe verändern und wohlfeilere Gemische herzustellen gestatten. Zu den Zusätzen, welche die Härte und Elasticität des Produktes erhöhen, gehören Guttapertja und Schellack, zur zweiten Klasse gehören Kreide, Schwerspathpulver, Barytweiss, Gyps, gebrannte Magnesia, Thon, erdige Farbstoffe, Schwefelantimon, Schwefelblei, Schwefelzink, Asphalt aus Steinkohlentheer u. s. w. Der Zusatz beträgt zuweilen bis zu 80 Proc. der Masse. Das hornisirte Kautschuk zeichnet sich durch einen hohen Grad von Politurfähigkeit aus und besitzt vor dem Horn, namentlich in seiner Benutzung zu Kämmen und ähnlichen Gegenständen, den Vorzug, dass es beim Reinigen im warmen Wasser nicht wie das Horn rauh wird, auch nach längerem Gebrauche seine Elasticität beibehält. Mit Sand, Quarz, Feuerstein, Smirgel u. dgl. gemengtes vulkanisirtes Kautschuk dient zuweilen zur Fabrikation künstlicher Schleifsteine und Wetzsteine zum Schärfen der Sensen und Sicheln. Das Hartgummi besitzt eine sehr bedeutende Wärmeausdehnung, die etwa die dreifache von der des Zinkes ist.

Die Produktion des Kautschuks betrug im J. 1882 etwa 20 000 Tonnen im Werthe von etwa 140 000 000 Mark.

Guttapertja. Die G u t t a p e r t j a oder das plastische Gummi (Tubangummi, Gettaniagummi) ist ein dem Kautschuk in vieler Beziehung ähnlicher eingetrockneter Milchsaft der I s o n a n d r a G u t t a, eines an den Ufern der Meerenge von Malacca, auf Borneo, in Singapore und den benachbarten Gegenden wachsenden Baumes. Zur Gewinnung der Guttapertja macht man Einschnitte in die Bäume, oder fällt und schält dieselben; der ausfliessende Milchsaft wird in Trögen und in Gruben, oder auf Blättern des Bananenbaumes aufgesammelt und coaguliren gelassen. Die einzelnen Stücke der Guttapertja werden in heissem Wasser erweicht und dann durch Pressen zu einem Ganzen vereinigt. Die rohe Guttapertja erscheint, so wie sie in den Handel kommt, als eine trockene, röthlich marmorirte Masse, die zusammengeballten Lederschnitzeln nicht unähnlich ist. Sie enthält viele Unreinigkeiten, Sand, Rindentheile u. s. w. Die reine Guttapertja ist fast weiss; die braune Farbe wird durch quellsatzsaure Salze von Magnesia, Ammoniak, etwas Kali und Spuren von Manganoxydul verursacht. Die Guttapertja ist ein Gemenge mehrerer sauerstoffhaltiger Harze, die Oxydationsprodukte eines Kohlenwasserstoffes von der Formel $C_{20}H_{60}$ zu sein scheinen. P a y e n fand die Guttapertja bestehend aus reiner Gutta 75 bis 80 Th., einem weissen krystallisirbaren Harz, Alban, 14 bis 16 Th. und einem gelben amorphen Harz, Fluavil, 4 bis 6 Th. Vor der Verarbeitung wird die Guttapertja durch Erweichen, Kneten zwischen Walzen und Pressen gereinigt. Die gereinigte Masse erscheint von brauner Farbe, ist in dicken Stücken undurchsichtig und in dünnen Blättchen wie Horn durchscheinend. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie zähe, sehr steif, wenig elastisch und wenig dehnbar. Das spec. Gew. ist 0,979. Bei 50° wird die Guttapertja weich, bei 70 bis 80° leicht knetbar und formbar, so dass bei dieser Temperatur, zwei Stücke an einander gedrückt, sich vollkommen zu einem Stück vereinigen. In der Wärme lässt sie sich leicht auswalzen, zu Fäden ziehen und auch mit Kautschuk zusammenkneten.

Lösungsmittel der Guttapertja. Die Guttapertja ist in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalilösungen unlöslich, in erwärmtem Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Steinkohlentheeröl und Kautschuköl zu einer dicklichen Flüssigkeit auflöslich. Durch Aether und ätherische Oele schwillt die Guttapertja an und bildet einen zähen Teig. In siedendem Wasser wird die Guttapertja weich, die Stücke quellen auf und werden klebrig und fadenziehend, wobei sie einige Procente Wasser aufnehmen, was sie sehr langsam wieder abgeben. Im getrockneten Zustande ist die Guttapertja ein sehr guter Isolator für die Elektricität.

Anwendung der Guttapertja. Man macht von der Eigenschaft der Guttapertja, in der Wärme schweissbar zu werden, Gebrauch, um die zahlreichen Gegenstände darzustellen, welche als Ersatz von Leder, Pappe und Papiermaché, Holz, Papier, Metall u. dergl. zu dienen bestimmt sind und zwar in allen Fällen, wo es auf Undurchdringlichkeit gegen Wasser, Widerstand gegen

Alkohol, Laugen und Säuren u. dergl. ankommt und keine höhere Temperatur mitwirkt. Nach Abscheidung der Unreinigkeiten erwärmt man die Guttapertja mit Wasser, so dass ihre Theilchen sich zusammenballen, und lässt sie noch heiss durch ein Walzwerk gehen, wodurch sie in Blätter verwandelt wird. Das Bearbeiten wird ohne Wasser, aber unter Mitwirkung von Wärme fortgesetzt und zwar in einem Knetapparat derselben Art, wie er zur Reinigung des Kautschuks Anwendung findet. Indem auf diese Weise die Guttapertja in einen weichen und gleichartigen Teig umgewandelt wird, ist sie vollkommen vorbereitet, sofort jede beliebige Form anzunehmen. Man erzeugt daraus Platten bis zu 3 Centimeter Dicke und dünne Blätter von der Dicke des Schreibpapiers, indem man einen Klumpen gereinigter Guttapertja zwischen hohlen eisernen, mit Dampf geheizten Walzen so ausstreckt, als ob es sich um die Blechfabrikation handelte. Mannichfache Gegenstände lassen sich durch Einpressen von erweichter Guttapertja in befeuchtete Formen von Holz (z. B. Holzschnitte, wenn es sich um die Herstellung von Clichés handelt), Metall u. dergl. herstellen; zahlreiche Artikel lassen sich aus Platten bilden, indem man sie daraus zuschneidet, nach Bedürfniss über einem Kerne oder einem Modelle presst. In dem durch Erwärmen bewirkten Zustande der Erweichung lassen sich alle Zusammenfügungen ohne Löthmittel, nur durch Aneinanderdrücken der betreffenden Stellen ausführen; beabsichtigt man eine Verbindung nur an einzelnen Stellen, so ist es genügend, die zu vereinigenden Ränder mittels eines Bügeleisens oder einer Gasflamme zu erweichen. Handelt es sich um die Befestigung der Guttapertja auf Leder oder ähnlichen Materialien, so wendet man als Leim am zweckmässigsten eine Lösung von Guttapertja in Benzol an.

Von den zahllosen Artikeln, zu welchen die Guttapertja mit mehr oder minder günstigem Erfolge bearbeitet wird, sind folgende zu nennen. Die Unveränderlichkeit der Guttapertja in feuchter Luft, in welcher das Leder stockt und die Unempfindlichkeit gegen chemische Stoffe wie Säuren und Laugen, machen sie besonders geeignet zu Riemen zum Maschinenbetriebe, ferner zu Röhren für Wasserleitungen, Pumpen, Schläuchen, Spritzen, Liederungen, Sohlen u. s. w. Zu chirurgischen Zwecken haben die hieraus gefertigten Sonden, Bougies, Katheder u. s. w. viele Vorzüge und werden daher viel gebraucht. Durch Formen, Prägen, Treiben, Giessen u. s. w. verfertigt man aus der Guttapertja Karniese, Leisten, Täfelwerk, architektonische Verzierungen jeder Art, Rahmen, Messerhefte, Spazierstöcke, Peitschen, Knöpfe, Koffer, Tabakdosen, Flaschen und Gefässe aller Art, Hähne, Heber, Trichter, Ueberzüge für Walzen zum Pressen und Appretiren, Büsten und Statuen, Matrizen zur Galvanoplastik u. s. w. Als ein Nichtleiter der Elektricität eignet sich die Guttapertja zum Ueberziehen der Telegraphendrähte in unterirdischen und submarinen Leitungen, nur darf dieser Ueberzug nicht direkt mit Wasser oder feuchter Erde in Berührung kommen, weil er sonst nach und nach Wasser aufnimmt und seine isolirende Eigenschaft einbüsst; aus diesem Grunde pflegt man die mit Guttapertja umkleideten Drähte noch ausserdem mit einer Metallhülle zu umgeben. Eine Eigenthümlichkeit der Guttapertja ist, dass sie zuweilen durch jahrelanges Liegen ihre Geschmeidigkeit dergestalt verliert, dass sie zu Pulver zerrieben werden kann.

Gemenge von Guttapertja mit Kautschuk. Häufig benutzt man jetzt ein Gemenge von 1 Th. Gutta mit 2 Th. Kautschuk, das in Bezug auf seine Eigenschaften in der Mitte zwischen beiden Substanzen steht. Es kann auf ähnliche Weise wie Kautschuk vulkanisirt werden. Ein Gemisch von gleichen Theilen Kautschuk- oder Guttapertja-Abfällen mit Schwefel, das man mehrere Stunden lang einer Temperatur von 120° aussetzt, hat ähnliche Eigenschaften wie Knochen, Horn u. s. w. Als Zusatz zu der Masse empfiehlt man Gyps, Harze, Metallpulver, Bleiverbindungen u. s. w. Dieses Gemisch soll zur Anfertigung von Messerheften, Thürklinken, Knöpfen u. s. w. dienen.

Balata. Seit 1857 kommt unter dem Namen Balata ein Handelsprodukt vor, welches seinen Eigenschaften nach zwischen Kautschuk und Guttapertja steht und in der Industrie eine ähnliche Verwendung findet wie diese Stoffe. Die Balata wird aus dem eingetrockneten Milchsafte der sogenannten *Bully-tree (Sapota Muelleri)*, einer über ganz Guyana verbreiteten Sapotacee, gewonnen und von Berbice nach Europa gebracht. Man verwendet sie hauptsächlich zur Anfertigung von Treibriemen, Sohlen und Absätzen, ferner als Isolator für Telegraphendrähte und in der Zahnarzneikunde.

Celluloid[1]). Unter dem Namen Celluloid wird zur Herstellung von Schmucksachen u. dgl. vielfach ein Gemisch von Nitrocellulose und Kampfer verwendet. Dasselbe hat den Vorzug vor Hartgummi, dass es in verschiedenen Farben herstellbar ist, dagegen den Nachtheil, dass es sehr leicht brennt.

1) J. 1880. 835; 1881. 949.

Firniss. Unter Firniss versteht man eine Flüssigkeit von öl- oder harzartiger Beschaffenheit, die zum Ueberziehen von Gegenständen benutzt wird, und auf denselben nach dem Trocknen einen dünnen Ueberzug hinterlassen soll, der sie vor der Einwirkung der Luft und des Wassers schützt, und ihnen eine glatte glänzende, zur Verzierung dienende Oberfläche gibt. Man unterscheidet Oel-, Weingeist- und Terpentinölfirnisse. Zur Darstellung der Oelfirnisse wendet man gewöhnlich Leinöl, seltener und nur für einzelne Zwecke Mohn- und Nussöl an. Das Leinöl besitzt die Eigenschaft, an der Luft allmählich zu einer zähen durchsichtigen Masse auszutrocknen; es findet dies aber nur sehr langsam und unvollständig statt. Die Eigenschaft tritt weit vollkommener hervor, wenn das Oel vorher längere Zeit bei Zutritt der Luft unter Zusatz gewisser oxydirender Mittel einer höheren Temperatur ausgesetzt wird. Das Trocknen des Oelfirniss geht nicht vor sich durch Verdunstung, sondern dadurch, dass der Firniss Sauerstoff aufnimmt und sich in eine feste Substanz verwandelt; je schneller diese Oxydation vor sich geht, desto vorzüglicher ist der Firniss. Diese Erfahrung hat gelehrt, dass die Oxydation um so schneller fortschreitet, je stärker sie eingeleitet worden ist. Man pflegt deshalb die Umwandelung des Leinöls in Firniss dadurch zu bewirken, dass man das Oel mit solchen Stoffen erhitzt, welche Sauerstoff abgeben können, die ferner die Eigenschaft haben, die in dem Oel befindlichen Unreinigkeiten zu binden oder zu zerstören. Derartige Stoffe sind Bleiglätte, Bleisulfat, Zinkoxyd, Braunstein, Salpetersäure u. s. w. Nach den Versuchen von F. Sacc (1872) nimmt Leinölfirniss beim Trocknen fast die Hälfte seines Gewichtes an Sauerstoff auf. Am vortheilhaftesten geschieht die Darstellung des Leinölfirniss durch Erwärmen des Leinöles unter Zusatz der erwähnten Oxyde; diese Oxyde senkt man zweckmässig in gröblich gepulvertem Zustande (man rechnet 1 Th. der beiden erstgenannten Oxyde auf 16 Th. Oel, 1 Th. Braunstein auf 10 Th. Oel), in leinene Beutel gefüllt in das im Kessel befindliche Oel ein. Sie lösen sich zum Theil als ölsaure Oxyde auf, theils verbinden sie sich mit den im Oele enthaltenen Unreinigkeiten und bilden mit denselben einen Bodensatz. Als Trockenmittel (Siccativ) zur Anwendung des Zinkweiss als Anstrichfarbe wendet man mit Braunstein bereiteten Oelfirniss an. Je niedriger die Temperatur beim Firnisssieden war, desto heller ist die Farbe des Firniss. Für Firnisse, bei denen helle Farbe Erforderniss ist, wendet man nach dem Sieden folgendes Bleichverfahren an. Man bringt den Firniss in etwa 10 Centim. hohe, hinreichend lange und breite Kästen von Blech oder noch besser von Blei, deren Deckel durch eine Glasplatte gebildet wird, und setzt denselben darin der Einwirkung der Sonnenstrahlen aus. Liebig hat folgende Vorschrift zur Bereitung eines hellen Firniss gegeben: Man mengt 10 Kilogr. Leinöl mit 300 Grm. fein geriebener Bleiglätte, setzt dann 600 Grm. Bleiessig hinzu und schüttelt stark um; nach einiger Zeit hat sich die Bleiglätte mit dem Bleiessig abgesetzt und man hat einen leicht trocknenden Firniss von weisser Farbe. Nach Barruel und Jean wird die Verharzung des Leinöls durch Manganborat befördert; 1 Th. desselben soll zur schnellen Trocknung von 1000 Th. Oel ausreichen.

Tapetenfirniss. Der zur Befestigung von Gold oder Tuchscheererwolle auf Tapeten u. dergl. angewendete Firniss ist eine Auflösung von Leinölbleipflaster in Terpentinöl, die man darstellt, indem man Leinöl mit Kali- oder Natronlauge verseift, den mit Wasser verdünnten Seifenleim mit Bleiessig fällt und die aus Bleipflaster bestehende klebrige Masse in der hinlänglichen Menge Terpentinöl auflöst.

Druckerschwärze. Die Druckerschwärze, welche zum Druck von Büchern, Lithographien, Kupferstichen u. s. w. Anwendung findet, ist ein sehr steifer, schnell trocknender Oelfirniss, der mit Russ oder Kohle im Zustande feinster Zertheilung vermischt worden ist. Zur Darstellung erhitzt man Lein- oder Nussöl über freiem Feuer in kupfernen Kesseln bis über seinen Siedepunkt, wobei sich viele brennbare, unangenehm riechende Dämpfe entwickeln. Früher pflegte man die Dämpfe zu entzünden, jetzt soll man es zuweilen vorziehen, das Erhitzen in mit Helm versehenen Blasen vorzunehmen. Da hierbei die Farbe des Firniss etwas Unwesentliches ist,

so braucht das Oel nur längere Zeit bei stark erhöhter Temperatur behandelt zu werden, bis es so dickflüssig geworden ist, dass es schäumt und steigt und einen grauen Rauch von sich gibt. Wenn eine Probe auf einem kalten Teller eine dickliche Beschaffenheit zeigt, und sich zwischen den Fingern in Fäden ziehen lässt, so ist der Firniss zu seiner Anwendung tauglich. In diesem Zustande trocknet der Firniss mit etwa 16 Proc. Lampenruss abgerieben, leicht und schnell. Ist derselbe nicht hinlänglich gekocht, so läuft die damit gedruckte Schrift aus, es ziehen sich Oeltheile in das Papier und die Schrift erscheint mit einem gelben Rande und färbt sich ab. Für die zum Buchdruck bestimmte Schwärze ist ein Zusatz von Seife unerlässlich; es enthält die Druckerschwärze die Eigenschaft, von befeuchtetem Papier rein von den Lettern weggenommen zu werden, wodurch das unangenehme Schmieren umgangen wird. Soll der Druck nicht schwarz sein, sondern roth, blau u. s. w., so vermischt man den Firniss mit Zinnober, mit Pariserblau, Indig, u. s. w. Man unterscheidet je nach der Feinheit der schwarzen Buchdruckfarben folgende Sorten: Zeitungsfarbe (die ordinärste und billigste), Werkfarbe, Accidenzfarbe, Illustrationsfarbe (die feinste und theuerste Sorte)[1]. Für den Steindruck muss der Firniss consistenter sein, als für den Bücherdruck. Die schwarzen Steindruckfarben unterscheidet man als Federfarbe, Gravirfarbe, Kreidefarbe und Ueberdruckfarbe. Die Kupferdruckschwärze ist ein Gemisch von steifem Firniss mit Frankfurter Schwarz. Anstatt das Lein- oder Nussöl hat man neuerdings das Bankulöl (von *Aleurites triloba*) zur Bereitung der Druckerschwärze in Vorschlag gebracht.

Oellackfirnisse. Die Oellackfirnisse (fette Firnisse) sind Auflösungen von Harzen in Leinölfirniss oder in Harzöl, die gewöhnlich mit Terpentinöl, Benzin oder Petroleum verdünnt werden. Von den Harzen wendet man namentlich Bernstein, Copal, Animeharz, Dammarharz und Asphalt an. Um diese Firnisse darzustellen, schmilzt man den Bernstein oder den Copal in einem Kessel über gelindem Kohlenfeuer. Nachdem das Harz geschmolzen ist, giesst man die erforderliche Menge siedenden Leinölfirnisses oder Harzöl in den Kessel, der aber höchstens bis zu $^2/_3$ angefüllt sein darf und lässt das Gemisch ungefähr 10 Minuten lang sieden. Darauf nimmt man den Kessel vom Feuer, lässt ihn bis auf ungefähr 140° abkühlen und setzt dann die nöthige Menge Terpentinöl hinzu. Die Gewichtsverhältnisse sind 10 Th. Copal oder Bernstein, 20 bis 30 Th. Oelfirniss, 25 bis 30 Th. Terpentinöl. Schwarzen Asphaltfirniss erhält man durch gleiche Behandlung mit 3 Th. Asphalt, 4 Th. Firniss, 15 bis 18 Th. Terpentinöl (J. 1880. 822; 1883. 1172).

Der dunkle Bernsteinfirniss wird nicht aus dem Bernstein, sondern aus dem Rückstand, dem Bernsteincolophonium, bereitet, der bei der Destillation des Bernsteinöles und der Bernsteinsäure in dem Destillirgefässe zurückbleibt. Die Oellackfirnisse sind die festesten und dauerhaftesten Firnisse; sie trocknen aber etwas langsam und sind stets mehr oder minder gefärbt.

Terpentinölfirnisse. Die Weingeistlackfirnisse sind Auflösungen gewisser Harze, wie Sandarac, Mastix, Dammar, Gummilak, Anime, Schellack u. s. w. in Alkohol (in neuerer Zeit wendet man als Lösungsmittel der Harze auch Holzgeist, Aceton, Benzin, Photogen, Petroleum und Petroleumäther an; auch der Schwefelkohlenstoff ist zum Auflösen der Harze beachtenswerth). Eigenschaften eines guten Weingeistlackfirniss sind: schnell zu trocknen, eine glänzende Oberfläche zu bilden, fest zu haften und weder zu spröde, noch zu klebend zu sein. Der Name Lackfirniss oder Lack ist von der Auflösung des Gummilacks, als des gebräuchlichsten Harzes, auf alle Harzfirnisse übertragen worden. Man wendet einen starken, mindestens 92procentigen Weingeist an. Die Auflösung der gepulverten Harze wird dadurch befördert, dass man sie mit einem Dritttheil ihres Gewichtes grob gepulverten Glases vermischt. Um den Ueberzug weniger spröd zu machen, setzt man meist Terpentin hinzu. Sandaracfirniss erhält man

1) Wie sehr die Qualität und der Preis der schwarzen Buchdruckfarben wechselt, ergibt sich aus folgender Preisliste (von 1880). 100 Kilo kosten:

Zeitungsfarbe	108 bis 144	Mark
für Werke und Accidenz . .	180 bis 252	„
„ Illustrationen	480 bis 600	„
„ Prachtdruck	720 bis 1500	„

durch Auflösen von 10 Th. Sandarac, 1 Th. venetianischem Terpentin in 30 Th. Weingeist. Dauerhafter ist der Schellackfirniss, den man durch Auflösen von 1 Th. Schellack in 3 bis 5 Th. Weingeist darstellt. Die Schreiner- oder Möbelpolitur ist eine Auflösung von gebleichtem Schellack in vielem Weingeist, die, wenn sie auf weisses Holz angewendet werden soll, durch Filtration durch Thierkohle entfärbt wird. Die rothe Möbelpolitur ist durch Alcannin gefärbt. Bemerkenswerth ist, dass der gebleichte Schellack durch die Einwirkung des Lichtes nach und nach in Alkohol zum Theil unlöslich wird. Der Copalfirniss übertrifft an Härte und Dauerhaftigkeit den Schellackfirniss. Zu seiner Darstellung wird der Copal vorher geschmolzen, wobei aber nicht vermieden werden kann, dass er sich dabei mehr oder weniger färbt; der geschmolzene Copal wird gepulvert, mit Sand gemengt, mit starkem Weingeist übergossen, im Wasserbade längere Zeit im Sieden erhalten und die Lösung sodann filtrirt. Damit der Firniss etwas weicher werde, mischt man etwas Terpentin oder eine Auflösung von Elemiharz hinzu. Um farblosen Copalfirniss zu erhalten, bringt man 6 Th. zerstossenen Copal in einem gut verschlossenen Gefässe in eine Mischung von 6 Th. Weingeist von 98° Tralles, 4 Th. Terpentinöl und 1 Th. Aether und erwärmt gelinde. Die Auflösung des Copals erfolgt sogleich und der erhaltene Firniss wird durch freiwilliges Absetzen geklärt.

Gefärbte Weingeistlackfirnisse. Um gefärbte Lackfirnisse zu erhalten, die man benutzt, um feine Gegenstände aus Messing und Tomback vor dem Anlaufen durch die Luft, durch Angreifen u. s. w. zu schützen, um ferner derartigen Waaren eine schönere goldähnliche Farbe zu ertheilen, die auch benutzt werden können, um Zinn, Weissblech, selbst Eisen ein entfernt goldähnliches Ansehen zu geben, wendet man die sogenannten Goldfirnisse an. Man bereitet sich getrennte weingeistige Auszüge von Gummigutt und Drachenblut (neuerdings auch von Fuchsin und Pikrinsäure oder Martiusgelb, Eosin, Corallin und ähnlichen aus dem Theer erhaltenen Farben) und setzt diese in der erforderlichen Menge zu einem Lackfirniss, der aus 2 Th. Körnerlack, 4 Th. Sandarac, 4 Th. Elemiharz, 40 Th. Weingeist erhalten worden ist, bis man die gewünschte Farbe erreicht hat.

Terpentinöllackfirnisse. Die Terpentinöllackfirnisse werden auf dieselbe Weise wie die Weingeistlackfirnisse dargestellt. Sie trocknen langsamer, sind dagegen geschmeidiger und haltbarer. Den gewöhnlichsten Terpentinöllackfirniss stellt man durch Auflösen von Fichtenharz in Terpentinöl dar; er ist jedoch wenig dauerhaft und erhält nach einiger Zeit Risse. Der Copalfirniss mit Terpentinöl wird entweder mit ungeschmolzenem oder mit geschmolzenem Copal dargestellt; der auf letztere Weise erhaltene Firniss ist gefärbt. Der ungeschmolzene Copal wird am besten mit Terpentinöl behandelt, indem man letzteres in Glaskolben im Sandbade erhitzt, und den Copal in leinene Säckchen gebunden über dem Oel aufhängt. Der durch die heissen Terpentinöldämpfe gelöste Copal tropft in das Oel herab und verdünnt sich damit. Der mit Terpentinöl dargestellte Dammarlackfirniss ist ein jetzt häufig angewendeter, nicht sehr dauerhafter, aber farbloser Lackfirniss. Zu seiner Darstellung wird ausgesuchtes Dammarharz in gröblich gepulvertem Zustande längere Zeit erwärmt, um es vollständig zu trocknen und dann in 3 bis 4 Th. Terpentinöl gelöst. Grünen Terpentinöllackfirniss stellt man dar, indem man Sandarac oder Mastix in concentrirter Kalilauge auflöst, mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit durch Kupferacetat niederschlägt; der Niederschlag wird getrocknet und in Terpentinöl aufgelöst. Zu dem (schwarzblauen) Wagenlack wendet man als Farbstoff jetzt meist das Indulin oder Azodiphenylblau (von Witt durch die Einwirkung von Anilinnitrit auf Amidoazobenzol erhalten) an.

Schleifen und Poliren des getrockneten Lackfirniss. Um die Glätte der Lackirung, namentlich auf Metallwaaren zu erhöhen und einen spiegelähnlichen Glanz hervorzubringen, pflegt man den vollständig getrockneten Lackfirniss zu schleifen und zu poliren. Das Schleifen wird durch Abreiben mit Filz, der befeuchtet in fein geschlemmtes Bimssteinpulver getaucht ist, vor-

genommen, das Poliren vermittels geschlemmten Tripels und Olivenöls, zuletzt zur vollständigen Entfernung des Oeles durch Reiben mit Weizenstärkemehl.

Anstatt der gewöhnlichen Firnisse und Lacke hat man in der neueren Zeit angefangen, Auflösungen von Schiessbaumwolle in weingeisthaltigem Aether (Collodium) und Wasserglaslösungen zur Erzeugung glasähnlicher glänzender Ueberzüge anzuwenden. Auch eine Lösung von Schellack in Ammoniak ist als eine firnissähnliche Flüssigkeit, namentlich zu wasserdichten Anstrichen empfohlen worden.

Fassglasur. Die zum Dichtmachen der Bierfässer dienende Fassglasur besteht aus einer Lösung von 170 Grm. Schellack, 170 Grm. Dammarharz und 375 Grm. Colophonium in 2 Liter Alkohol. Mit dieser Lösung werden die Fässer inwendig angestrichen.

Pettenkofer's Regenerationsverfahren. Es dürfte hier der Ort sein, Pettenkofer's Regenerationsverfahren für Oelgemälde zu gedenken. Die Beobachtung hat gelehrt, dass das veränderte Aussehen, welches man nach Verlauf einiger Jahre an gefirnissten Oelgemälden bemerkt, in den meisten Fällen durch physische Einflüsse veranlasst wird. Die Zeit verursacht auf diesen Gemälden eine Unterbrechung der Molecularcohäsion. Der Process beginnt auf der Oberfläche mit mikroskopischen Ritzen im Firniss und dringt nach und nach durch die verschiedenen Farbenschichten bis auf den Grund hinab. Die Oberfläche und der Körper eines solchen Bildes wird im Laufe der Zeit innig mit Luft gemischt und reflektirt dann das Licht wie Glaspulver. Um die getrennten Moleküle ohne alle Gefahr für das Original wieder zu vereinigen, setzt man in einem geeigneten Apparate das Gemälde einer Atmosphäre aus, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkohol gesättigt hat. Der optische Effekt des Originals wird so auf ganz selbstthätigem Wege hergestellt, indem das Gemälde gar nicht berührt wird. Die sehr geringe Menge des absorbirten Alkohols verdunstet sehr bald, wenn man das Gemälde der Luft aussetzt, und die Oberfläche desselben bleibt dann ebenso lange klar wie eine frisch gefirnisste.

Schmiermaterialien. Schmiermittel[1]). Die verschiedenen Stoffe, welche zum Schmieren von Maschinen u. dgl. verwendet werden, haben bekanntlich den Zweck, die Reibung möglichst zu vermindern, um dadurch Kraft zu ersparen und die Abnutzung der reibenden Flächen auf das geringste Maass zu beschränken. Das Schmiermittel soll seine Reibung vermindernde Eigenschaften aber dauernd beibehalten, daher keine die Metalltheile angreifenden Säuren enthalten oder unter den gegebenen Verhältnissen bilden, noch sich an der Luft verdicken, wie die trocknenden Oele (Leinöl, Hanföl u. s. w.).

Die bis jetzt am häufigsten angewendeten Schmiermittel sind Olivenöl und Rüböl, oft mit Erdöl gemischt, dann verschiedene andere pflanzliche und thierische Fette, nicht selten mit Graphit u. dgl. versetzt, ferner Harzöl und Paraffine. In neuerer Zeit werden in fortwährend steigenden Mengen Erdöle zum Schmieren von Maschinen angewendet. Die amerikanischen Mineralöle kommen als sogenannte „Lubricating-Oele“ unter der Bezeichnung Globöl, Vulcanöl, Topazöl, Staröl u. s. w. in den Handel. Aus Hamburg kommt Valvoline, während in Süddeutschland häufiger das dunkelbraune, grün fluorescirende, dickflüssige Smaragdöl, das gelbe, dünnflüssige Opalöl und das schwarzbraune, bei niederer Wärme butterartige Rubinöl — letzteres ist mit einem Fett gemischt — verwendet zu werden scheinen. Die Petroffsky'schen russischen Oelwerke liefern Kaukasine, Ragosine u. Comp. in Balachna aus kaukasischem Erdöl verschiedene Sorten Oleonaphta.

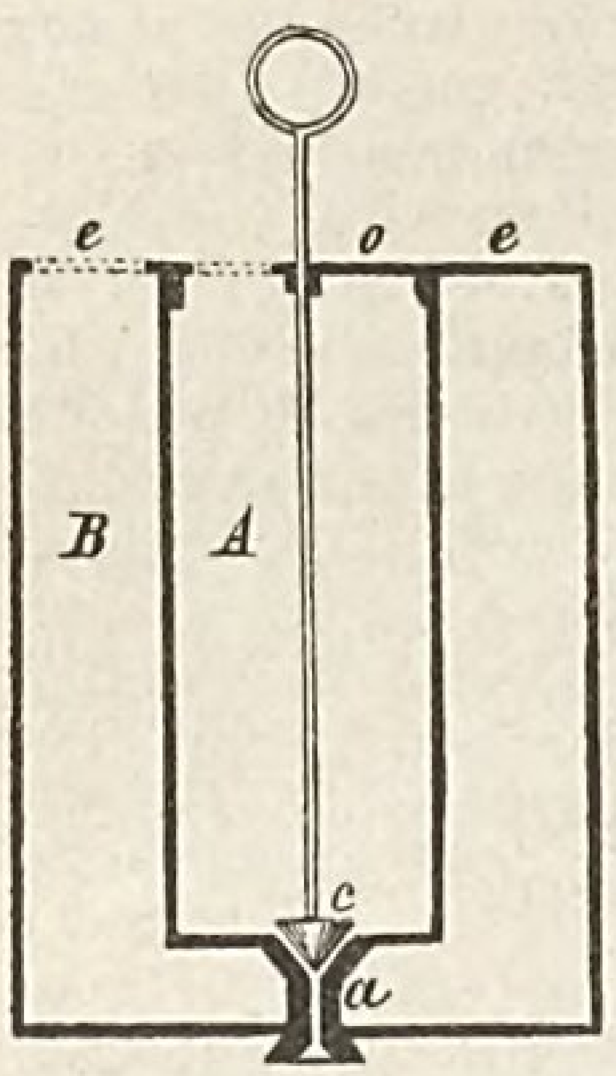
Zu berücksichtigen ist, dass die Schmiermittel nur dadurch Reibung vermindernd wirken, dass sie eine Schicht zwischen den bewegten Flächen bilden und dadurch die unmittelbare Berührung derselben hindern. Die Reibung muss somit um so geringer werden, je leichter die einzelnen Moleküle des Schmiermittels gegen einander beweglich sind. Bei stärkerem Druck wird jedoch das leichtflüssige Oel zur Seite gepresst, bei grosser Umdrehungsgeschwindigkeit auch wohl fortgeschleudert, so dass sich die reibenden Flächen nun doch berühren. Für starken Druck soll demnach ein zähflüssiges, für schwachen Druck ein leichtflüssiges Oel gewählt werden, so dass für schwere Maschinen

1) Vgl J. 1880. 825; 1881. 917; 1883. 1162; 1884. 1194.

ein anderes Oel verwendet werden sollte als für leichte, für niedere Temperaturen ein anderes als in der Wärme, welche die Oele dünnflüssiger macht. Für jeden bestimmten Zweck soll man daher ein besonders dazu geeignetes Schmieröl auswählen.

Um den Flüssigkeitsgrad eines Oeles bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, verwendet F. Fischer folgenden Apparat (Fig. 317). Das Ausflussrohr des Kupfercylinders *A* besteht aus einem 1,2 Millim. weiten und 5 Millim. langen Platinröhrchen, welches von einem dickeren Kupferrohr *a* eingeschlossen ist. Dasselbe ist oben trichterförmig erweitert und kann durch den Kegel *c* geschlossen werden, dessen Stiel in einer mit 3 Armen *o* am Gefässe *A* befestigten Führung auf und ab geschoben werden kann. Dass innere Gefäss *A* ist durch 3 Blechstreifen *e* mit dem äusseren *B* verbunden, welches auf drei 11 Centim. hohen Füssen ruht (in der Zeichnung nicht angegeben). Beim Gebrauch wird das Gefäss *A* bis zu einer Marke mit 65 Kubikcentim. des zu prüfenden Oeles gefüllt, das Gefäss *B* mit kaltem oder erwärmtem Wasser gefüllt und das Oel mit einem empfindlichen Thermometer umgerührt, bis es, wie auch das äussere Wasser, die gewünschte Temperatur hat. Nun wird ein 50 Kubikcentim.-Fläschchen mit engem Halse unter die Ausflussöffnungen gestellt, der Stopfen *c* gehoben und die Zeit bestimmt, bis zu welcher genau 50 Kubikcentim. ausgeflossen sind. Das aus dem Gefäss *B* herausragende Ende des Rohres ist erweitert, der die Ausflussgeschwindigkeit bedingende cylindrische Theil desselben hat daher dieselbe Temperatur wie die Versuchsflüssigkeit, so dass man mit dem kleinen Apparate durchaus übereinstimmende Angaben erhält.

Fig. 317.



Kitte.

Kitte. Mit dem Namen Kitt bezeichnet man Mischungen, welche im brei- oder teigartigen Zustande zwischen die einander genäherten Körperflächen gebracht, dieselben nach dem Erhärten fest mit einander verbinden. Nach dieser allgemeinen Erklärung umfasst das Kitten auch das Leimen von Holz, Kleistern von Papier, welche indessen gewöhnlich Gegenstand besonderer Betrachtung sind und schliesst nur aus das Löthen. Von einem guten Kitt, der für den speciellen Zweck zusammengesetzt sein muss, denn einen Universalkitt gibt es nicht, verlangt man, dass er sich vollkommen mit den Flächen, welche er verbinden soll, vereinigt, dicht an dieselben anschliesst und nach dem Erhärten in sich selbst so viel Zusammenhang erlangt, dass er den trennenden Einwirkungen, denen er ausgesetzt wird, zu widerstehen im Stande ist. Die Vorschriften zur Bereitung von Kitten sind unzählige; die meisten derselben können jedoch in einige Hauptabtheilungen gebracht werden, wenn man den wesentlichen Bestandtheil eines Kittes als Eintheilungsgrund gelten lässt. Hiernach hat man zu unterscheiden: 1) Kalkkitte, 2) Oelkitte, 3) Harz- und Schwefelkitte, 4) Eisenkitte, 5) Stärkekitte, 6) Kitte von geringerer Bedeutung wie Wasserglaskitte, Chlorzinkkitte und dergl.

Kalkkitte. Gelöschter Kalk bildet mit Caseïn, Eiweiss, arabischem Gummi und Leim Massen, die nach einiger Zeit eine bedeutende Festigkeit erlangen und zum Kitten der verschiedenartigsten Körper von Holz, Stein, Metall, Glas, Porzellan und dergl. geeignet sind.

Den Caseïnkitt kann man auf verschiedene Weise bereiten. Nach dem gewöhnlichen Verfahren zerreibt man frischen Käse, von welchem man die Molken abgepresst hat (Quark- und Käsematte), auf einem Reibstein und setzt nach und nach zu Pulver zerfallenen gelöschten Kalk zu, wodurch eine zähe Masse sich bildet, welche, weil sie schnell erhärtet, möglichst bald zu verwenden ist. Auch ohne Kalk gibt das Caseïn einen gut bindenden Kitt, wenn man dasselbe in einer Lösung von Kali- oder Natriumbicarbonat löst und die Flüssigkeit bis zur gehörigen Consistenz abdampft. Durch Auflösen von Caseïn in kalt gesättigter Boraxlösung erhält man eine klare dickliche Flüssigkeit, welche sich durch hohes Klebvermögen auszeichnet und darin eine Lösung von arabischem Gummi weit übertrifft. Eine Auflösung von Caseïn in Wasserglas ist als Porzellan- und Glaskitt zu empfehlen. Zum Kitten von Stein, Metall, Holz u. s. w. oder zum Ausfüllen von Fugen, wo der Kitt mehr Körper haben muss, wird das Gemisch aus Caseïn und Kalk noch mit Cementpulver (auf 1 Th. frisches Caseïn 1 Th. gebrannter Kalk und 3 Th. Cement) versetzt. Einen dem Caseïn ähnlichen Kitt liefert der durch Fäulniss veränderte Kleber, welcher von Hannon zum Kitten von Steingut, Porzellan, Glas, Perlmutter u. dgl. empfohlen worden ist.

Oelkitte. Der wesentliche Bestandtheil der Oelkitte ist ein trocknendes Oel, am besten in Gestalt von Oelfirniss. Diese Kitte widerstehen grösstentheils der Einwirkung des Wassers.

Der Leinölfirniss, so wie der fette Copallack können zwar schon an und für sich als Kitt Anwendung finden, wenn es sich um das Kitten von Glas- und Porzellangegenständen handelt; sie haben aber das Unangenehme, erst nach Wochen, ja selbst Monaten vollständig zu erhärten und sind daher nur selten zu benutzen. Mit Bleiweiss, Bleiglätte oder Mennige gemischt, trocknen sie zwar schneller, vollständig jedoch immer erst nach einigen Wochen. Verwendet man diesen Kitt in grösseren Mengen, so mischt man Oelfirniss mit einem Gemenge von 10 Proc. Bleiglätte und 90 Proc. Schlämmkreide oder statt letzterer zu Pulver gelöschten Kalkes; anstatt der Bleiglätte lässt sich auch Zinkweiss anwenden. Man bedient sich dieses Kittes zur Verbindung von Steinen und Ziegeln bei Wasserreservoirs, Terrassen u. s. w. Vor dem Gebrauche wird er erwärmt, damit er dünnflüssiger wird, sich in die Fugen besser einlegt und rascher trocknet. Stephenson benutzt als Kitt für Dampfröhren und dergleichen, welcher vortrefflich hält, ein Gemenge von 2 Th. Bleiglätte, 1 Th. zu Pulver gelöschtem Kalk und 1 Th. Sand, das mit heissem Leinölfirniss innig gemengt wird. Durch Auflösen von Thonerdeseife (durch Fällen mit Alaunlösung mit Natronseife erhalten) in erwärmtem Leinölfirniss erhält man nach Varrentrapp einen leicht zu verstreichenden und wasserdichten Kitt, der besonders als Steinkitt geeignet erscheint. Der Glaserkitt, welcher zum Befestigen der Fensterscheiben in die Holzrahmen dient, wird durch Zusammenstossen von Kreide und Leinölfirniss erhalten, bis sich eine teigartige, sehr zusammenhängende und nicht bröckelnde Masse gebildet hat. Nimmt man ungekochtes Leinöl, so erhärtet er äusserst langsam, erlangt aber nach Jahren eine solche Festigkeit, dass er nur schwierig von den Glastafeln getrennt werden kann. In Blasen eingebunden oder in mit Oel getränkte Tücher eingeschlagen, kann der Glaserkitt längere Zeit unverändert aufbewahrt werden. Ein schnell erhärtender Kitt für Gefässe mit flüchtigen Stoffen, verdünnte Säuren, alkalische Laugen u. dgl. ist der von H. Hirzel vorgeschlagene Glycerinkitt, ein Gemisch von Glycerin mit Bleiglätte, der auch ein vortreffliches Mittel ist zum Dichten von Eisen auf Eisen, zum Verkitten von Steinarbeiten, so wie zum Verkitten von Eisen in Stein. Nach Th. Morawski ist der Erhärtungsprocess zu erklären durch die Bildung eines Bleiglycerids von der Formel $C_3H_6PbO_3$. Die grösste Festigkeit des Kittes wird erzielt, wenn man auf 50 Grm. Bleiglätte 5 Kubikcentim. Glycerin nimmt (J. 1880. 443).

Harzkitte. Zu denjenigen Kitten, die am häufigsten Anwendung finden, gehören unstreitig die Harzkitte, deren wirksamer Bestandtheil ein Harz ist, welches im geschmolzenen Zustande zwischen die zu verbindenden Flächen gebracht wird, und nach dem Erkalten und Erhärten die Verbindung derselben sofort bewirkt. Vor den Oelkitten, mit welchen sie die Wasserdichtigkeit gemein haben, besitzen sie den grossen Vorzug, dass sie sofort hart sind, dagegen leiden sie zum grossen Theile an dem Fehler, dass sie keine höhere Temperatur ertragen, ohne zu erweichen, und an der Luft, und namentlich dem Sonnenlichte ausgesetzt, mit der Zeit so spröde werden, dass sie durch geringe Reibung schon als Pulver abfallen.

Zum Kitten von Glas- und Porzellangegenständen finden Harze, namentlich Sandarac und Mastix auch allein Anwendung, wozu sie sich in Folge ihrer Farblosigkeit und ihrer leichten Schmelzbarkeit wegen besonders gut eignen. Man trägt das feine Pulver dieser Harze mit einem

Pinsel auf die zu verbindenden Flächen auf und erwärmt nun bis zum Schmelzen der Harze über Kohlenfeuer, worauf man die Flächen rasch an einander drückt. Grössere Beachtung, als sie bisher gefunden haben, verdienen die von Lampadius schon i. J. 1828 vorgeschlagenen Harzkitte. Einer derselben besteht aus einer Auflösung von 1 Th. geschmolzenem Bernstein in 1,5 Th. Schwefelkohlenstoff, welcher als ein vortrefflicher Schnellkitt zu betrachten ist; man braucht von der Lösung nur etwas mit einem Pinsel auf die Ränder der zu kittenden Gegenstände zu streichen und dieselben an einander zu drücken, wobei der Kitt unter den Händen trocknet. Auch eine Auflösung von Mastix in Schwefelkohlenstoff ist als Kitt verwendbar. Schellack ist als Harzkitt wenig geeignet; er ist in der Kälte zu spröde und zieht sich sehr stark zusammen; ersterer Uebelstand lässt sich durch Zusatz von etwas Terpentin heben, letzterer durch Zusatz von erdigen Pulvern, daher ist gutes Siegellack als Kitt im Ganzen brauchbarer als Schellack für sich. Holz lässt sich durch geschmolzenen Schellack nicht dauerhaft verbinden; legt man aber zwischen zwei mit dickem Schellackfirniss bestrichene Holzstücke ein damit getränktes Stück Musselin, so haften dieselben sehr fest. Im Grossen finden die Harzkitte häufig zum Auskitten von Wasserbehältern, Terrassen, zur Abhaltung von Feuchtigkeit u. dgl. Anwendung. Man verwendet dazu Pech oder Colophonium, in neuerer Zeit fast durchgängig Asphalt, theils für sich mit Cement versetzt, theils mit Schwefel gemischt, wenn eine grössere Härte wünschenswerth erscheint, theils mit Terpentin oder Theer versetzt, wenn man den Kitt minder hart oder spröde haben will.

Der von dem Engländer Jeffery herrührende Marineleim (marine-glue) wird dargestellt, indem man Kautschuk in der 12fachen Menge Steinkohlentheeröl auflöst und die Lösung mit dem doppelten Gewichte Asphalt oder Gummilack oder beiden versetzt, die Mischung erwärmt und durch Umrühren gleichförmig macht. Es gibt zwei Sorten Marineleim, einen harten und einen flüssigen, ersterer wird hauptsächlich zum Aneinanderleimen der Hölzer, Anbolzen von Zimmerwerk mit Holz oder Eisen, zum Kalfatern der Schiffe, anstatt des Schiffstheeres und zum Anfüllen der Risse und der Spalten des Holzes, welche man vor Feuchtigkeit bewahren will u. s. w. angewendet. Den flüssigen Marineleim, welchen man durch Zusatz einer grösseren Menge des Lösungsmittels erhält, verwendet man zum Ueberziehen von Holz, Gyps, Metallflächen, zum Bestreichen der Leinwand, Taue, Röhren u. dgl. Bei der Unlöslichkeit des Seeleimes in Wasser, seiner grossen Festigkeit und Adhäsion und seiner Unveränderlichkeit bei niederer und hoher Lufttemperatur, bei welcher er weder sehr weich, noch spröde wird, ist der Marineleim nicht nur für die Marine, sondern auch für Landbauten ein sehr beachtenswerthes Produkt. Den Harzkitten schliesst sich der Zeiodelit, aus 19 Th. Schwefel und 42 Th. Glas- oder Steinzeugpulver bestehend, an; diese Mischung, bis zum Schmelzen des Schwefels erhitzt, lässt sich zur Verbindung von Steinen, statt hydraulischen Mörtels u. s. w. benutzen. Böttger stellt den Zeiodelit durch Eintragen von Infusorienerde mit etwas Graphit untermischt in eine gleiche Gewichtsmenge geschmolzenen dünnflüssigen Schwefels dar. Die von Merrick dargestellte Mischung gleicher Theile Gummilack und fein zertheilter Kieselerde — unter dem Namen Diatit angewendet — reiht sich gleichfalls den Harzkitten an.

Eisenkitte. Unter den vielen Vorschriften zur Bereitung von Eisenkitt auf Schmiede- und Gusseisen bei Wasserleitungsröhren, Dampfkesseln, Dampfröhren und dergl. sei eine der besseren angeführt.

Der sogenannte Rostkitt besteht aus einer Mischung von 2 Th. Salmiak, 1 Th. Schwefelblumen und 60 Th. feinen Eisenfeilspänen; beim Gebrauche wird sie mit Wasser angemacht, welchem der sechste Theil Essig oder eine kleine Menge verdünnter Schwefelsäure zugesetzt worden ist. Dieser Kitt wird in die Fugen hineingestrichen oder hineingestampft, nachdem die zu verbindenden Flächen des Eisens gereinigt und wo möglich etwas abgefeilt sind. Nach einigen Tagen erhärtet dieser Kitt vollkommen. — In Fällen, wo der Kitt die Glühhitze auszuhalten hat, wie bei Verbindungen von Röhrenstücken, die im Feuer liegen, dient ein Kitt aus 4 Th. Eisenfeile, 2 Th. Thon und 1 Th. Porzellankapselmasse, mit Salzlösung zu einem Brei angerührt, welchen man zwischen den Flantschen mittels der Schrauben zusammenpresst.

Stärkekitte. Zu den Stärkekitten gehört der aus Stärke oder Mehl gekochte Kleister, welcher bekanntlich bei den Buchbinderarbeiten und überhaupt beim Zusammenleimen von Papier und Pappe verwendet wird.

Der Kleister wird am besten bereitet, indem man Stärkemehl mit kaltem Wasser zu einem nicht zu dicken Brei so lange anreibt, bis keine Klümpchen mehr vorhanden sind, und dann siedendes Wasser in einem dünnen Strahle so lange unter raschem Umrühren zusetzt, bis die Kleisterbildung beginnt, was man an dem Durchsichtigwerden wahrnimmt, dann aber den Rest

des erforderlichen Wassers schnell zugiesst. Kochen der fertigen Masse ist nachtheilig und gibt einen Kleister, welcher leicht abspringt. Von grösserer Bindekraft als der aus Stärkemehl bereitete Kleister ist der aus Roggenmehl dargestellte, wovon der Grund im Klebergehalt des letzteren zu suchen ist. Leider ist dieser Kleister nicht weiss, sondern grau bis graubraun. Um den Kleister haltbarer zu machen, löst man in dem Wasser, welches zur Kleisterbildung dient, eine kleine Menge Alaun oder etwas Salicylsäure. Statt des Wassers kann das Anbrühen des Mehles auch mit siedendem Leimwasser geschehen, wodurch die Klebekraft des Kleisters wesentlich befördert wird. Der vorzüglichste Kleister ist unstreitig derjenige, bei dessen Bereitung zum Anrühren und Anbrühen des Stärkemehles eine wässerige Lösung von durch Fäulniss verändertem Kleber verwendet wird. Setzt man die Hälfte vom Gewicht der angewendeten Stärke an Terpentin zum Kleister, welchen man durch Umrühren in der Masse vertheilt, so lange das Gemisch noch heiss ist, so wird der Kleister gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit haltbarer und zugleich bindender.

Spencemetall. Das Spencemetall (Eisenthiat), ein geschmolzenes Gemisch von Schwefel und Schwefelmetallen von 3,4 bis 3,7 Dichte und bei 170° schmelzend, wird in neuerer Zeit lebhaft in vielen Fällen als Metallkitt empfohlen.

VI. Abschnitt.

Animalische Rohstoffe und deren Verarbeitung.

Verarbeitung der Wolle.

Abstammung und Beschaffenheit der Wolle.

Die Wolle[1]) unterscheidet sich dadurch von dem Haar, dass die Wolle feiner (das Haar geht dadurch, dass es dicker und steifer wird, in die Borste und endlich in den Stachel über), nicht straff, sondern wellenförmig hin und her gebogen (gekräuselt) ist. Die Wolle ist ebenso wie das Haar keine einfache, sondern eine organisirte Faser, aus einer epithelartigen Membran, der Rindensubstanz und der Marksubstanz bestehend. Die Epithelsubstanz besteht bei der Wolle aus dünnen, sich dachziegelähnlich deckenden Plättchen, den Cuticularplättchen, wodurch die Oberfläche ein schuppiges und tannenzapfenartiges Aussehen erhält. Fig. 318 zeigt ein Stück eines Haidschnuckenhaares neben einem Stücke von sächsischer Non-plus-ultra-Wolle (Fig. 319) unter derselben Vergrösserung betrachtet (woraus zugleich der grosse Unterschied in der Feinheit deutlich wird). Die Einstülpungen auf der Oberfläche der Wolle sind die Ursache von der Rauhigkeit der Wollhaare und begründen ihre Fähigkeit, sich zu filzen.

Fig. 318.

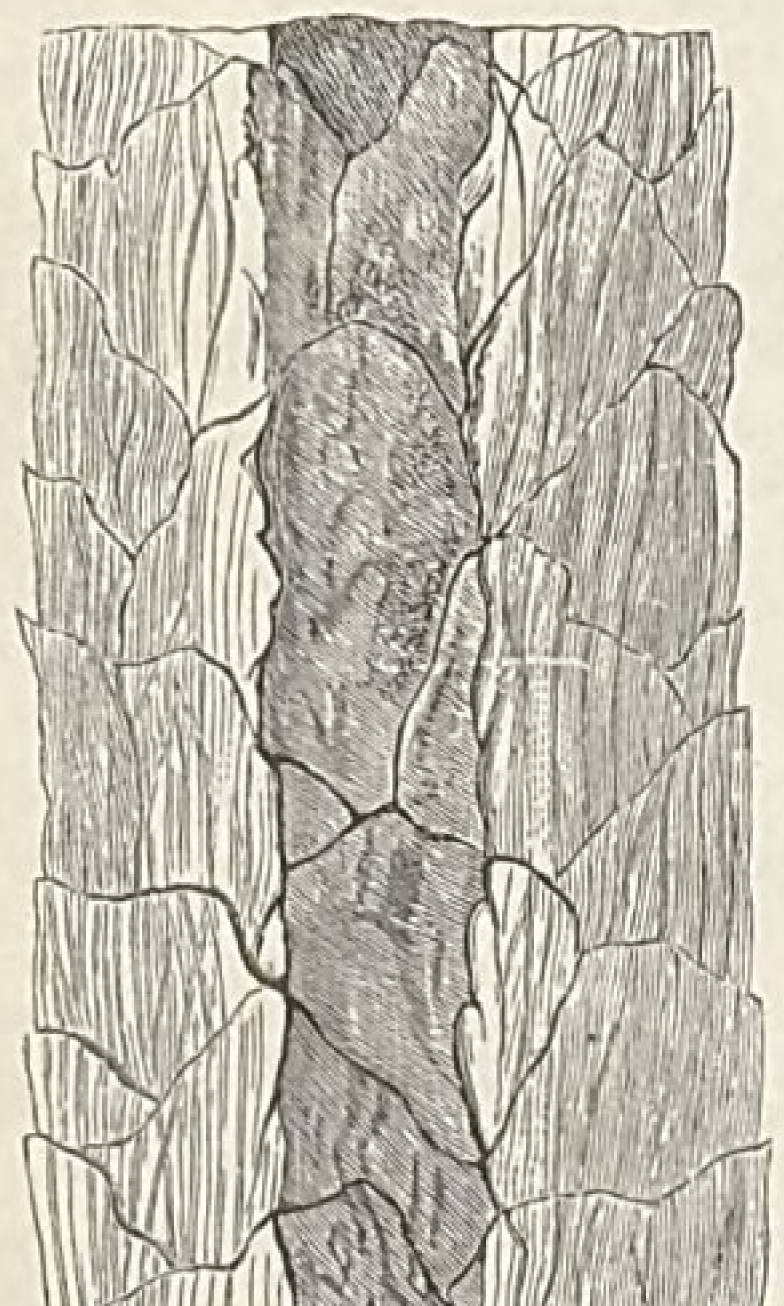


Fig. 319.



Werden nämlich derartige Schuppenhaare einem mit schiebender und knetender Bewegung begleitenden Drucke, namentlich unter Mitwirkung von heissen Wasserdämpfen, welche das Haar weich und geschmeidig machen, unterworfen, so schieben sich die Haare

1) Literatur: Karmarsch-Hartig, Handbuch der Technologie, Bd. II S. 1211, Hannover 1879; E. Hoyer, Lehrbuch der vergleichenden mechanischen Technologie, Wiesbaden 1878; J. Bohm, Wollkunde, Berlin, 1873; H. Grote, Technologie der Gespinnstfasern, Berlin 1876; Hausner, Textil-Industrie, Wien 1876; Alcan, Traité du travail des laines peignées, Paris 1873. — J. 1880. 745; 1881. 861; 1882. 960; 1883. 1035; 1884. 1188.

in der Richtung ihrer Schuppen durcheinander und bilden ein wirres, aber festes Gewebe, den Filz.

Zur Wollerzeugung dient hauptsächlich das Schaf. Gleich anderen Hausthieren bietet das Schaf in Folge der verschiedenen Verhältnisse des Klimas, der Ernährungsweise und der Pflege eine grosse Anzahl Abweichungen dar, die sich auf die Beschaffenheit der Wolle erstrecken. Naturgemäss kann man alle Schafracen in folgende beiden Abtheilungen bringen: 1) das Höhe- oder Landschaf mit kurzer, mehr oder weniger gekräuselter und feiner Wolle, 2) das Niederungsschaf mit meist grober, schlichter, langer, haarähnlicher Wolle. Zu den ersteren gehören das deutsche Landschaf und ferner die spanischen oder Merinoschafe, die sich nach der Verschiedenheit ihres Körpers in mehrere Unterarten theilen, von denen als die vorzüglichsten die Infantado- oder Negrettirace und die Elektoralrace (d. i. die kurfürstliche Race, wegen der ersten 1765 aus Spanien an den Kurfürsten von Sachsen gelangten Schafe) bekannt sind. Was man als Eskurial bezeichnet, ist keine eigene Race, sondern ein Elektoralschaf mit wollreicherem Vlies. Zu den Niederungsschafen gehören das Haidschaf oder die Haidschnucke in der Gegend zwischen der Elbe- und Wesermündung, das Zackelschaf, im südlichen Europa und westlichen Asien, und dann die englischen Schafe der Southdown-, Leicester-, Cotswold-, Lincoln-, Teeswater- und Romney-Marsh-Race, ferner der schottischen Inseln, besonders von den Hebriden und Shetlandinseln.

Die von anderen Thieren als dem Schafe stammenden hauptsächlichsten Wollsorten sind folgende:

a) Die Kaschmirwolle ist das feine wollige Flaumenhaar der Ziegen von Kashmera oder Kaschmir, welche ursprünglich an der östlichen Seite des Himalaja in einer Höhe von 4500 bis 5000 Meter leben. Sie ist von weisser, grauer oder bräunlicher Farbe und ist, wie sie nach Europa kommt, noch reichlich mit grobem Haar gemengt (100 Kilogrm. davon geben nach dem Sortiren und Reinigen oft nur 20 Kilogrm. Flaumhaar).

b) Die Vigognewolle besteht in dem nur sehr wenig gekräuselten Haar des Vikugne oder Schafkameels *(Auchenia Vicuna)*, das auf den hohen Gebirgen von Peru, Chili und Mexiko lebt. Die Vigognewolle wurde vormals häufiger als jetzt zu sehr feinem Tuche verarbeitet. Als Stellvertreter der ächten Vigognewolle hat man angefangen, die Haare der Seidenhasen und Kaninchen (vermengt mit Schafwolle) zu verarbeiten. (Das was man gegenwärtig in der Wollindustrie mit dem Namen Vigogne oder Vicogne belegt, ist ein Gemenge von Schafwoll- und Baumwollgarn.)

c) Die Alpakawolle oder das Pakoshaar besteht in dem langen flaumartigen weissen, schwarzen oder braunen Haar der Alpagua oder Alpako (Pako), einer in Peru lebenden Ziege aus der Gattung Llama. Das Haar ist sehr fein und hat mit der Vigognewolle grosse Aehnlichkeit, obgleich es ihr an Feinheit nachsteht[1]).

d) Das Mohair oder die Kämelwolle (Kämelhaar) ist das lange, seidenglänzende, wenig gekräuselte Haar der Kämel- oder Angoraziege *(Capra angorensis)*, welche um Angora in Kleinasien lebt. Aus ihr wird das Kämelgarn (fälschlich Kameelgarn genannt) gesponnen, das besonders zu ungewalkten Zeugen (z. B. Kamelot oder Plüsch) verwebt wird. Ferner dient es zu halbseidenen Stoffen als Einschlag.

Wollproduktion. Die jährliche Wollproduktion der Erde wird jetzt auf 750 Mill. Kilogrm. veranschlagt, wovon etwa 300 Mill. Kilogrm. auf Europa entfallen (Grossbritannien 75 Mill., Frankreich 70 Mill., Russland 75 Mill., Deutschland 45 Mill., Oesterreich-Ungarn 25 Mill.). Die argentinische Republik liefert 70 Mill. Kilogrm., Uruguay 20 bis 25 Mill. Kilogrm., Australien liefert etwa 125 Mill. Kilogrm.; unter den Vereinigten Staaten ist Californien mit 12 Mill. Kilogrm. am bedeutendsten.

Chemische Zusammensetzung der Wolle. Die eigentliche Wollsubstanz besteht aus einem schwefelreichen eiweissähnlichen Stoff, dem Keratin (Hornstoff), ist aber in dem Zustande, wie sie von dem Thiere kommt, mit Schweiss, Staub u. s. w. verunreinigt (vgl. S. 167).

Der sogenannte Wollschweiss ist als ein Gemenge von Ausscheidungsstoffen mit von aussen zufällig hinzugekommenen Stoffen zu betrachten. Behandelt man die rohe Wolle einige Zeit lang in warmem Wasser, so bildet sich eine trübe schäumende Flüssigkeit, welche theils wirklich aufgelöste, theils nur suspendirte Schweissbestandtheile enthält. Der suspendirte Theil enthält, wie bereits bemerkt, Cholesterin und Isocholesterin. Der aufgelöste Theil enthält das Kalisalz einer Fettsäure u. s. w.

1) Die mikroskopischen Verhältnisse dieser Haarsorten sind festgestellt worden von J. Wiesner, Einleitung in die technische Mikroskopie, Wien 1867 S. 172 und Rob. Schlesinger, Mikroskopische Untersuchungen der Gespinnstfasern. Zürich 1873.

Technisch wichtige Eigenschaften der Wolle.

Der Werth und die Anwendbarkeit der Wolle sind von einer Anzahl Eigenschaften abhängig, von denen die wichtigsten folgende sind:

Farbe und Glanz. Die meiste Wolle ist von weisser Farbe, nur die von den Haidschnucken und gewissen Landschafen (sowie die Alpaka und das Mohair) sind gefärbt (schwarz, braun, grau). Der Glanz gewisser Wollarten ist für ihre Anwendung zu gewissen Zwecken eine geschätzte Eigenschaft, sie steht nicht im Verhältniss zur Feinheit der Wolle, sondern vielmehr im Zusammenhange mit der Sanftheit (Weichheit, Milde) der Wolle, die man daran erkennt, dass die Wolle beim Angreifen ein Gefühl erweckt, welches jenem ähnlich ist, das man beim Angreifen von loser Seide empfindet. Die Kräuselung, eine Eigenthümlichkeit der Wolle des Höhe- und Landschafes, besteht darin, dass das Haar in mehr oder minder kleinen Bögen wellförmig gekrümmt ist. Eine Wolle mit vielen und schmalen Bögen wird klein gekräuselt genannt; eine Wolle mit spärlichen, aber breiten Bögen heisst grob gekräuselt. Ferner macht man einen Unterschied zwischen Wolle mit hohen Bögen (stark gekräuselt) und solcher mit flachen Bögen (schwach gekräuselt). Was die Feinheit der Wolle betrifft, so gilt im Allgemeinen, dass je kleiner der Durchmesser eines Wollhaares, desto feiner dasselbe ist. Ein geringer Durchmesser oder hohe Feinheit wird deshalb für die wichtigste Eigenschaft einer Wolle gehalten, weil eine Wolle, vereinigte sie auch alle anderen guten Eigenschaften in sich, doch nur dann zur Erzeugung eines vollkommenen Fabrikates geeignet erscheint, wenn sie mit diesen Eigenschaften Feinheit verbindet. Doch existiren auch Wollen, welche bei geringem Durchmesser der Fäden sehr straffe Substanz besitzen und für Gefühl und Fabrikation als weniger geeignet erscheinen. Das Verhältniss der Durchmesser der Wollfäden zur Feinheit der Wolle ist mithin nicht constant und bleibt nur ein Beihülfskennzeichen. Ueberdies kann man weder mit dem Wollmesser (Eriometer), noch mit dem Mikrometer die Feinheit des Wollhaares ausschliessend bestimmen, sondern mehr durch das Auge, das Gefühl und die praktische Erfahrung. Die Eigenschaft der Gleichmässigkeit und Ausgeglichenheit besteht darin, dass das Wollhaar seiner ganzen Länge nach einen gleichen Durchmesser hat. Die Geschmeidigkeit ist ein höherer Grad von Biegsamkeit; sie besteht in der Fähigkeit der Wollfäden, alle Richtungen leicht anzunehmen. Dehnbarkeit und Elasticität sind gewöhnliche Begleiterinnen der Geschmeidigkeit. Ein Wollhaar kann, nachdem man es derartig ausgestreckt hat, dass die Biegungen nicht mehr sichtbar sind, noch etwas ausgedehnt werden, ohne zu zerreissen. Die Elasticität des Wollhaares gibt sich dadurch zu erkennen, dass dasselbe, wenn es abgerissen wird, an den getrennten Enden mehr oder minder schnell sich zusammenzieht und kräuselt. Die Festigkeit ist diejenige Eigenschaft der Wolle, in deren Folge sie bei starker Ausdehnung nicht zerreisst. Ein einzelnes Wollhaar erfordert zum Zerreissen, je nach dem Grade der Feinheit und Güte, ein Gewicht von 2,6 bis 44 Grm. Unter der Höhe versteht man die Länge des gekräuselten Haares in seiner natürlichen Lage, unter der Länge das Maass des Haares, wenn es so weit ausgedehnt wird, dass die Kräuselung mit dem Auge nicht mehr wahrgenommen werden kann. Die Länge ist bei der Auswahl der Wolle sehr zu berücksichtigen und bildet einen Hauptgrund zu der Unterscheidung zwischen Streichwolle und Kammwolle. Erstere, die Streichwolle (Kratzwolle) umfasst alle jene Wollen, die zu tuchartig gewalkten Zeugen Anwendung finden. Als Streichwolle dienen alle stark gekräuselten Wollen, deren Haar im ausgestreckten Zustande weniger als 15 Centimeter misst. Die Kammwolle (lange Wolle) ist das Material zu glatten Wollzeugen. Grundeigenschaften der Kammwolle sind eine nicht zu geringe Länge (mindestens 9 bis 12 Centimeter), eine vorzügliche Festigkeit und eine nicht oder nur wenig gekräuselte Gestalt des Haares.

Die Umgestaltung der Wolle zu Waare.

Ehe die Wolle dem Handel überliefert werden kann, muss sie der Producent erst in Waare verwandeln. Dies geschieht durch die Wäsche, die Schur oder durch das Sortiren.

Die Wäsche. In Deutschland geht das Waschen der Wolle meist noch auf dem Körper der Schafe, ehe sie geschoren werden, vor sich. Zum Unterschiede von der später zu beschreibenden Fabrikwäsche, nennt man diese erste Wäsche Rücken- oder Pelzwäsche.

Die Schur. Nachdem die Schafe völlig trocken sind, werden sie geschoren, wobei mit einer eigenthümlichen Schere (Schafschere) die Wolle glatt an der Haut abgeschnitten wird. Die Gesammtheit der auf dem Körper eines Schafes befindlichen Wolle wird Vliess genannt. In der Regel findet die Schafschur nur ein Mal im Jahre und zwar zu Pfingsten statt (einschürige Wolle), bei langwolligen Schafen ist dagegen zweimaliges Scheren gebräuchlich (zweischürige Wolle), nämlich Ende September (Sommerwolle) und Ende März (Winterwolle). Die Wolle von noch einjährigen Schafen, die Lammwolle, ist durch Feinheit und seidenartige Beschaffenheit ausgezeichnet. Ausser der gewöhnlichen Schurwolle kommt

auch Wolle aus den Gerbereien als Gerber- oder Raufwolle in den Handel, die in der Regel kürzer ist als die gewöhnliche Wolle. Die von kranken oder gefallenen Thieren herrührende Wolle, die sogenannte Sterblingswolle, hat wenig Festigkeit und Elasticität und ist daher von sehr untergeordnetem Werthe.

Das Sortiren der Wolle. Schon die verschiedenen Körpertheile des Schafes geben Wollarten von verschiedener Güte; zu den edlen Theilen, welche die vorzüglichste Wolle liefern, gehören die beiden Schulterblätter, die Seiten und Weichen (die Wolle von den Rippen und der Flanke), die Seitenfläche der Hinterschenkel (Hose oder Keule), zu den unedlen Theilen rechnet man den Nacken, den Widerrist (die vorspringende Stelle zwischen Nacken und Hals), das Kreuz und den Rücken; noch geringer ist die Wolle von der Kehle, der Brust und den Füssen, vom Bauche und von der Stirne, die geringste ist die vom Wolfsbiss, d. h. vom hinteren Theile der Hinterschenkel. Ehemals machte man nur vier solcher Sorten: Prima, Secunda, Tertia und Quarta; bei den Fortschritten in der Produktion edler Wolle fand man es aber für nothwendig, aus dem durch noch höhere Vollkommenheit sich auszeichnenden Theile der Vliesse besondere Sorten zu bilden, welche man Super-Elekta und Elekta nannte. Andererseits wurden auch für die gröberen Wollen noch zwei niedrigere Sorten, Quinta und Sexta angenommen. Der gewöhnliche Wassergehalt der käuflichen Wolle ist im Durchschnitt 14 bis 16 Proc. Selbst in trockner Luft längere Zeit aufbewahrte Wolle enthält immer noch (je nach dem Grade ihrer Reinheit) 7 bis 10 Proc. Wasser.

Spinnerei der Streichwolle.

Die Verarbeitung der Wolle durch Spinnen zu Garn (Streichgarn oder Kammgarn) und durch Verweben des Garnes zu Tuch oder Zeug begründet zwei Industriezweige, die durch Auswahl und Behandlung der sortirten Wolle wesentlich von einander verschieden sind, nämlich: 1) die Verarbeitung der Streichwolle oder die Fabrikation gewalkter oder rauher, überhaupt tuchartiger Wollstoffe, wozu man die Wolle durch Kratzen oder Streichen vorbereitet; 2) die Verarbeitung der Kammwolle oder die Fabrikation glatter Wollstoffe, wozu die Wolle durch Kämmen vorbereitet wird. Die Streichwollverarbeitung tritt in der vollendeten Entwickelung in der Fabrikation des Tuches auf, die Kammwollverarbeitung in der des Thibets, welcher überhaupt als Repräsentant eines nicht gewalkten, glatten Wollstoffes zu betrachten ist. Zunächst haben wir es hier nur mit der Verarbeitung der Streichwolle zu Streichgarn zu thun, wobei folgende acht Operationen zu unterscheiden sind:

1) Die Wäsche der Wolle oder die Fabrikwäsche. Die sortirte Wolle, so wie sie im Handel vorkommt, enthält immer noch Schweiss, wovon sie vollständig befreit werden muss. Sie wird daher zum zweiten Male gewaschen, um sie zu entschweissen oder zu entfetten. Das Entfetten kann nur mit Hülfe alkalischer Flüssigkeiten geschehen, die aber so schwach alkalisch sein müssen, dass die Wollfaser selbst dadurch nicht angegriffen wird. Die alkalischen Flüssigkeiten sind Gemenge von Flusswasser und gefaultem Menschenharn, meist aber die Lösung von weisser Seife in Flusswasser, oder endlich eine schwache Sodalösung. Die entschweisste Wolle wird unverzüglich mit reichlichem reinem Wasser gespült oder gewaschen, bis das Waschwasser klar von der Wolle abläuft. Nach dem Waschen muss die Wolle ausgewunden und dann an einem schattigen Orte getrocknet werden, weil sie an der Sonne leicht gelb wird. 100 Th. käufliche Wolle, welche schon vor der Schur mit Wasser gewaschen worden ist, verlieren durch die Fabrikwäsche 17 bis 40 Th., und hinterlassen demnach 60 bis 83 Th. reine trockne Wolle.

2) Das Färben der Wolle. Die gewaschene und entfettete Wolle wird in gewissen Fällen, wenn sogenannte wollfarbige Tuche erzeugt werden sollen, vor dem Verspinnen gefärbt, und alsdann folgt das Färben unmittelbar auf das Waschen der Wolle. Das Färben in der Wolle eignet sich nur für sehr haltbare Farben, weil andere Farben durch die Walke, wobei Seife und gefaulter Harn zur Anwendung kommen, zerstört werden würden. Durch das Färben der Wolle entsteht eine Gewichtszunahme, die manchmal weniger als 1 Proc., öfters dagegen bis zu 12 Proc. beträgt.

3) Das Wolfen. Die gewaschene Wolle verlangt als erste Stufe der nun eintretenden Bearbeitung eine Auflockerung, wodurch man beabsichtigt, die dichteren Flocken in gewissem Grade zu zertheilen, und zugleich die noch vorhandenen mechanisch anhängenden Unreinigkeiten zu beseitigen. Diese Auflockerung wird mit Hülfe des Wolfes bewerkstelligt, der mit den gleichnamigen, für die Auflockerung der Baumwolle angewendeten grosse Aehnlichkeit hat.

4) Das Einfetten. Bei der grossen Neigung der Wolle, sich zu filzen, würden die Wollfasern in der zum weiteren Entwirren bestimmten Maschine, der Krempel, leicht reissen, wenn man den Fasern nicht durch gewisse Zusätze Geschmeidigkeit und Schlüpfrigkeit ertheilte. In der Regel ist das hierzu angewendete Mittel Oel, und zwar für feine Wolle Baumöl und Arachisöl, für rohe und grobe Wolle Rüböl und Thran. Die bei der Fabrikation von Stearinkerzen als Nebenprodukt abfallende Oelsäure ist zum Einfetten sehr gut statt des Baumöls anzuwenden, wenn sie frei von Schwefelsäure (welche Kratzenbeschläge angreifen würde) und Stearin- und Palmitinsäure (die durch ihre dickliche Beschaffenheit die Vertheilung der Oelsäure auf der Wolle erschwert). Für 100 Kilogrm. Wolle zu Kettgarn werden 10 bis 12 Kilogrm. Oel, für 100 Kilogrm. Einschussgarn 12 bis 15 Kilogrm. Oel gerechnet.

5) Das Streichen (Krempeln oder Kratzen) hat denselben Zweck wie das Krempeln der Baumwolle. Auch sind die Wollkratzmaschinen den Baumwollkrempeln sehr ähnlich. Das Kratzen der Wolle geschieht stets wenigstens zwei Mal nach einander, auf etwas von einander abweichenden Maschinen ausgeführt. Das erste Kratzen wird Schruppeln oder Pelzen genannt und auf der Pelzkarde (Schruppenmaschine) ausgeführt. Hier wird durch die Zusammenwirkung der mit Kratzleder bekleideten Walzen die Wolle noch weiter aufgelockert und als ein lose zusammenhängendes Vliess wieder abgenommen, welches sich dann in mehreren übereinander liegenden Schichten auf einer grossen Trommel zu einem sogenannten Pelze aufwindet. Das zweite Kratzen geschieht auf der sogenannten Lockenmaschine, die sich von der Pelzkarde dadurch unterscheidet, dass sie die bearbeitete Wolle nicht in Gestalt eines Vliesses abliefert, sondern dieselbe mit Hülfe eines besonderen Apparates, der Lockenwalze nebst Zubehör, in runde fingerdicke Locken verwandelt, deren Länge etwa 1 Meter beträgt. Diese Locken werden dann auf der Vorspinnmaschine aneinander gestückelt und zu Vorgespinnst weiter verarbeitet. In neuerer Zeit ist ein verbesserter Apparat allgemein eingeführt worden, der die Lockenmaschine entbehrlich macht. Es ist nämlich an der letzten Kratzmaschine eine Vorrichtung angebracht, welche anstatt der Locken sogleich Vorgespinnst liefert, wodurch mithin das Vorspinnen als besondere Operation wegfällt. Maschinen dieser Art heissen Vorspinnkarden.

6) Das Vorspinnen. Dort, wo die Vorspinnkarden noch nicht eingeführt sind und man noch nach älterem Verfahren die Wolle auf der oben erwähnten Lockenmaschine in Locken verwandeln lässt, müssen diese Locken in einer selbständigen Operation auf der Vorspinnmaschine, jedenfalls mit grösserem Aufwande von Zeit und Arbeitskraft, in Vorspinnst (Vorgarn) übergeführt werden.

7) Das Feinspinnen. Die Ueberführung des Vorgespinnstes, möge dasselbe von der Vorspinnkarde oder von der Vorspinnmaschine geliefert worden sein, in Garn geschieht durch die Operation des Feinspinnens auf der Feinspinnmaschine; sie ist nach der Art der Mulemaschine gebaut, nur fällt das mehrcylindrige Streckwerk weg, das durch ein einziges Cylinderpaar, die Lieferungscylinder ersetzt ist. In Folge dieser Veränderung wird auch die Arbeitsweise der Spinnmaschine eine andere als bei der Baumwolle, indem die Verfeinerung des Vorgespinnstes nicht mehr durch Cylinderverzug, sondern hauptsächlich durch Nachzug, zum kleineren Theil auch durch Wagenzug bewirkt werden muss. Die Drehung der Spindeln beim Feinspinnen ist jener beim Vorspinnen entgegengesetzt, das Vorgarn dreht daher zuerst sich auf und nimmt dann die verkehrte neue Drehung an. Dadurch wird die Streckung des Fadens beim Feinspinnen wesentlich befördert. Spinnt man Schussgarn, so hört mit eintretendem Stillstande des Wagens am Ende des Auszuges die Umdrehung der Spindeln auf und es wird eingefahren. Wird dagegen das drallere Kettengarn gesponnen, so drehen sich die Spindeln noch einige Sekunden um, wenn auch der Wagen bereits stillsteht; dadurch erhält der Faden einen Zusatz von Drehung.

8) Das Haspeln des Wollgarnes geschieht in ähnlicher Weise wie das des Baumwollgarnes. Die Länge und Eintheilung der Strähne oder Stücke ist in den verschiedenen Ländern, ja oft in verschiedenen Spinnereien der nämlichen Gegend nicht gleich, indem nicht nur die Länge des einzelnen Haspelfadens (der Weifenumfang), sondern auch die Zahl der Fäden in einem Gebinde (Litze, Klapp) und der Gebinde im Strähn (Stück, Strang) abweicht. Am zweckmässigsten drückt man die Feinheit durch die Anzahl der Meter der Fädenlänge aus, welche 1 Kilogrm. wiegt.

Kunstwolle. Die Kunstwolle oder Lumpenwolle ist derjenige Wollspinnstoff, der durch Zerreissen und Zerkratzen von Wolllumpen gewonnen und in sehr bedeutender Menge statt und neben neuer Schafwolle zu Garn und Geweben verarbeitet wird. Man unterscheidet zwei Arten von Kunstwolle, nämlich die sogenannte Mungo, eine kurzhaarige Sorte, die aus den Lumpen von gewalkten Wollstoffen gewonnen wird, und die Shoddy von längerem Stapel und von gestrickten Lumpen (Strumpfzeugen) herrührend.

Tuchweberei. Das Tuch gehört zu den glatten Geweben, bei welchen die Einschlagfäden abwechselnd über und unter jedem folgenden Kettenfaden durchgezogen werden. Die charakteristische filzartige Decke, welche die Einschlag- und Kettenfäden verdeckt, erhält das Tuch erst durch die spätere Operation des Walkens.

Waschen und Walken des Lodens. Das Gewebe, wie es der Tuchmacher abliefert, ähnelt eher einem groben Leinengewebe, da Ketten- und Einschlagfäden überall bloss und sichtbar liegen und die dem fertigen Tuche eigenthümliche Filzdecke, welche den Faden verdeckt, noch nicht vorhanden ist. Letztere Decke wird erst durch das Walken erzeugt. In Folge der grossen Verschiedenheit beider Zustände sind auch verschiedene Namen dafür üblich; das Tuchgewebe vor dem Walken heisst Loden, während nach dem Walken der Loden erst die Benennung Tuch erhält. Dem Walken geht voraus das Noppen und das Waschen des Lodens. Ersteres hat den Zweck, aus dem Loden Knoten, Enden, fremde Stoffe wie Holz und Strohtheilchen, mit Hülfe einer kleinen Stahlzange zu entfernen. Durch das Waschen sollen Oel (von dem Einfetten), Leim (von der Schlichte) und Unreinigkeiten aus dem Loden entfernt werden. Als Reinigungsmittel verwendet man Schmierseife, Soda- und Potaschelösung, die man mit Wasser in einen Trog bringt, in welchem der Loden warm und zwar in der Regel mit einer Waschmaschine behandelt wird. Der Zweck des Walkens ist neben der eigentlichen Reinigung (wenn kein Auswaschen des Lodens vorher stattgefunden hat) oder auch des nur fortgesetzten Reinigens, wesentlich die Hervorbringung der Verfilzung, durch welche die Fäden der Kette und des Einschlages verdeckt werden und das Gewebe die Beschaffenheit eines gleichförmigen, kurzhaarigen Pelzes annimmt. Die Verfilzung erstreckt sich keineswegs nur auf die Wollhärchen auf beiden Oberflächen des Tuches, sondern sie geht auch in das Innere dergestalt, dass die Ketten- und Einschussfäden kaum noch von einander getrennt werden können, ohne zu zerreissen. Die Bedingungen, unter denen das Walken stattfinden kann, sind Feuchtigkeit, erhöhte Temperatur und eine mechanische Behandlung, die knetend wirkt, so dass die einzelnen Garnfäden und Wollfasern, aus denen die Garnfäden gebildet sind, gegen einander gedrückt und geschoben werden. Da während des Walkens das Gewebe zugleich entfettet werden soll, so muss das Wasser, das zum Walken dient, alkalisch gemacht werden. Dies geschieht meist durch gefaulten Harn (d. h. kohlensaures Ammoniak), dessen Wirkung man entweder durch Seife (häufig Schmierseife) oder Walkerde unterstützt. Für ordinäre Tuche nimmt man Schmierseife, für feinere Palmöl-, ja selbst Olivenseife. Bis auf die neuere Zeit behielt man das Princip bei, die Walkmühle durch den von schweren hölzernen Hämmern (daher der Name Hammerwalke) auf das in einem Troge befindliche Tuch ausgeübten Schlag wirken zu lassen. Gegenwärtig wendet man die Walzenwalken an, welche fast nur durch Druck oder wenigstens nur mit sehr schwachem Stoss wirken.

Um der durch das Walken erzeugten Filzdecke ein schöneres Aussehen zu geben, wird das Tuch gerauhet und dann geschoren, d. h. man zieht die Wollhärchen in reichlicher Anzahl heraus und schneidet sie dann regelmässig zu einer dem Zweck entsprechenden Kürze ab.

Ausrüsten des Tuches. Ehe das Tuch fertige Waare ist, muss es noch durch das Decatiren, das Bürsten und das Pressen vollends ausgerüstet werden. 1) Das Decatiren wurde früher nur angewendet, um das Tuch, welches in den Fabriken durch warmes Pressen mit schönem, aber nicht dauerhaftem Glanze versehen worden war, bevor es von dem Schneider verarbeitet wurde, von diesem künstlichen Glanze zu befreien und ihm einen dauerhafteren, wenngleich minder in die Augen springenden zu ertheilen. Gegenwärtig wird das Decatiren meist in den Fabriken selbst vorgenommen. Zu diesem Zwecke wickelt man das Tuch, möglichst straff ausspannt, auf eine hohle, an den Enden offene, im Mantel mit vielen feinen Löchern versehene, kupferne Walze, und unterwirft es so in einem dicht verschlossenen Kasten der Einwirkung von heissen Wasserdämpfen. Hierdurch erhält das Tuch einen dauerhaften Glanz und die Eigenschaft, sich nicht mehr rauh zu tragen. 2) Das Bürsten, früher nur angewandt, um das Haar nach dem Scheren wieder in Striche niederzulegen, findet jetzt weit ausgedehntere Anwendung. Gegenwärtig wird das Tuch nicht nur nach vollendetem Scheren gebürstet, sondern auch schon früher zwischen dem Scheren und sogar von Anfang desselben unmittelbar nach dem Rauhen. 3) Das Pressen ist die letzte Zurichtung des Tuches, nach welcher dasselbe als fertige Waare in den Handel gebracht wird. Es soll dem Tuche Glanz und Schönheit ertheilen.

Arten der tuchartigen Wollzeuge. Ausser den eigentlichen gewalkten und geschorenen Tuchen fabricirt man noch eine grosse Anzahl tuchartiger Wollzeuge, von denen als die hauptsächlichsten die folgenden zu nennen sind: Flanell ist glatt oder geköpert, nur wenig gewalkt, auf der rechten Seite ein Mal gerauht und entweder nicht oder nur ein Mal geschoren. Die Kette besteht oft aus Kammgarn, mitunter auch aus Baumwollgarn oder Floretseide, der Einschuss aber stets aus Streichwollgarn. Kasimir ist ein feines und geköpertes Tuch, das nnr einmal gerauhet, aber eben so oft geschoren ist als feines Tuch; das Haar ist kurz, deckt die

Gewebfäden wenig und lässt den Köper durchblicken. Man fabricirt auch Kasimir mit Kette aus Kamm- oder auch Baumwollgarn. Fries, Flaus, Coating ist gröber, dicker und langhaariger als Tuch, stark gewalkt und wenig gerauhet und noch weniger geschoren. Die Ausrüstung nach dem Scheren besteht in Bürsten oder heissem Pressen. Zuletzt wird der Stoff mit Tragantwasser überstrichen, geplättet, mit Baumöl befeuchtet und endlich wieder geplättet. Eine feinere und nicht geköperte Art Fries heisst Damenfries, schwerere und kurzgeschorene Sorten werden Castories genannt. Die durch dickeres Gespinnst, festere Walke und ein wenig kürzer geschorenes Haar ausgezeichneten Friessorten werden als Sibirienne, Kalmouck (auch Biber) und Düffel unterschieden. Der Buckskin ist geköperter, ungerauheter aber auf der rechten Seite glatt geschorener Beinkleiderstoff. Leichtere Sorten davon werden Doeskin genannt. Kirsei ist ein grobes, nicht appretirtes (mithin weder gerauhetes noch geschorenes) Zeug zu Mänteln für Militär, die Marine, Eisenbahnbedienstete und dergl. Hierher gehören auch die Kotzen zu Fussdecken, Pferdedecken und dergl., der Papiermacherfilz, ein grober, geköperter, locker gewebter, wenig gewalkter, nicht gerauheter und nicht geschorener Stoff, welcher in der Papierfabrikation als Zwischenlage der geschöpften Papierbogen dient und da er die Feuchtigkeit absorbiren soll, eine schwammige Beschaffenheit zeigt.

Kammwolle. Die Verarbeitung der Kammwolle. Wie bereits erwähnt wurde, ist die Kammwolle oder lange Wolle das Material zur Herstellung des Kammgarns; letzteres zeigt einen schlichten glatten Faden, dessen lange Fasern möglichst parallel neben einander liegen und dient zur Fabrikation der glatten Wollstoffe, wie Thibet, Merino, Lasting, Orlean. Man unterscheidet eigentliches Kammgarn und Halbkammgarn (Sayettengarn), welches letztere den Uebergang von Kammgarn zum Streichgarn ausmacht und durch diejenigen Garne gebildet wird, die zum Sticken, Stricken, in der Strumpfwirkerei, zur Teppichfabrikation, zu Posamentirarbeiten u. s. w. Anwendung finden. Obgleich das Halbkammgarn immer aus langer Wolle gesponnen wird, so wird doch diese Wolle nicht gekämmt, sondern gekrempelt, das von der Karde abgezogene Band wird dann wie ein gekämmter Zug auf den Kammgarnmaschinen zu Garn verarbeitet. Das Kammgarn besteht entweder nur aus Schafwolle oder aus Mohair oder Alpaka oder aus Gemischen von Wolle und Baumwolle, Wolle und Seide. Letztere Garne führen den Namen Phantasiegarne.

Die Fabrikation der glatten Wollzeuge (Kammwollzeuge) fällt so ziemlich mit der Fabrikation der Leinwand zusammen, was das Spulen und Schweifen, Aufbäumen und den Webstuhl anlangt. Einige Kammwollzeuge sind fertig, so wie sie vom Webstuhl kommen, andere bedürfen einer Appretur, die sich jedoch ganz nach der Art des Zeuges, dem Geschmack der Consumenten u. s. w. richtet. Von der überaus grossen Anzahl glatter Wollzeuge sind als die hauptsächlichsten die folgenden zu nennen:

A. Glatte Stoffe. Der Perkan wurde vormals nur aus Kamelhaaren gefertigt, jetzt stellt man ihn aus Kammgarn dar. Der Orlean besteht aus gezwirnter Baumwollgarnkette und einfachem Kammgarneintrag. Der vom Webstuhl kommende Stoff wird gesengt, gewaschen, gefärbt, geschoren und zuletzt warm gepresst. Der Bombasin mit Kette und Schuss aus Kammgarn wird behufs des Ausrüstens geschoren, gesengt und gepresst. Der Kamlot, früher aus Kamelgarn gefertigt, besteht aus Kammgarnschuss und Kette. Der Kripon ist aus stark gedrehtem Kammgarne zur Kette und loserem zum Einschuss gewebt. So wie er vom Webstuhl kommt, wird er schwarz oder grau gefärbt, dann auf eine Walze geschlagen und in Wasser gekocht um ihn kraus zu machen. Das Mühlbeuteltuch aus stark gedrehtem Kammgarne gewebt, wird zu Mehlbeuteln und Beutelmaschinen angewendet. Zu den glatten Kammwollzeugen gehören ferner der Wollstramin, der Wollmusselin und der Chaly (Wollmusselin, jedoch mit seidener Kette). Hierher gehören auch die sogenannten Bradforder Artikel (gemischte Stoffe aus Alpaka, Mohair, Baumwolle, Seide, so z. B. ein Alpakagewebe mit Seidenkette unter dem Namen Zanella).

B. Geköperte Stoffe. Der Merino mit drei- oder vierfädigem Köper, ist beidrecht, wird gesengt und geschoren und durch Mangen oder heisses Pressen mit Glanz appretirt. Nicht glänzend appretirter und weicherer Merino heisst Thibet. Andere Köpersorten mit 3, 4 oder 5 Schäften bilden die Sergen. Atlasähnliche Gewebe sind der Kalmang (Kalomang oder Kalmink) und der Lasting (zu Gravatten, Damenschuhen, Möbelüberzügen). Das Oelpresstuch für die Presssäcke der Oelmühlen ist ebenfalls ein geköperter Stoff von Kammgarn aus besonders starker und zäher Wolle.

C. Gemusterte oder façonnirte Stoffe treten hauptsächlich als Westen- und Hosenstoffe, ferner als Schuhstramin (Schuhkord), als Woll- oder Möbeldamast auf. Auch die Shawls und Umschlagetücher sind hierher zu rechnen, deren Grundgewebe entweder gänzlich aus Kammgarn (bei den Kaschmir-Ternauxshawls aus Kaschmirwolle) oder aus florettseidener, in geringeren Qualitäten Baumwollkette und Kammgarnschuss besteht. Die wollenen Shawls, sogenannte Plaids, Tartans, Kabyles, liefern besonders England und Deutschland.

D. Sammetartige Stoffe. Der Wollsammet, der Wollplüsch, der Velpel. Von dem Sammet unterscheidet sich der Plüsch und der Velpel nur durch die Länge der Haare, welche beim Plüsch grösser als beim Sammet und beim Velpel am grössten ist. Die sammetartigen Wollstoffe werden als Möbel-, Futter-, Vorhang-, Kragen-, Mützenstoffe u. s. w. angewandt.

Die Seide und ihre Verarbeitung.

Allgemeines. Die Seide[1]) unterscheidet sich dadurch wesentlich von der Baumwolle, dem Flachse und Hanfe und der Wolle, dass die Natur sie bereits in Form eines langen und feinen Fadens liefert, so dass bei ihrer Verarbeitung die Arbeit des Spinnens, die aus den übrigen kurzhaarigen Webmaterialien erst den Faden bereitet, überflüssig wird. An die Stelle des Spinnprocesses tritt das Filiren oder Mouliniren der Seide, wobei mehrere natürliche Fäden neben einander gelegt und vereinigt werden, um einen dichteren und stärkeren Faden zu erhalten.

Die Seide stammt von dem Seidenspinner oder Maulbeerspinner *(Bombyx mori)* her, welcher gleich den verwandten Arten einer vierfachen Verwandlung unterworfen ist. Aus dem durch die Frühjahrswärme gereiften Ei (Samen, Grains) bildet sich eine Raupe, die Seidenraupe (Seidenwurm), die je nach der Art des Seidenspinners bei fortschreitendem Wachsen drei- bis viermal sich häutet und sich dann zur Verpuppung einspinnt. Zu dem Ende gibt die Raupe durch zwei schlauchförmige Drüsen (Spinndrüsen) ihres Kopfes eine zähe klebrige Flüssigkeit als zwei besondere Fäden von sich, welche im Augenblicke des Hervortretens zu einem flachen Doppelfaden sich vereinigen, der im ununterbrochenen Zusammenhange fortlaufend den Cocon bildet, welcher der darin verborgenen Puppe zum Schutze gegen Temperatureinflüsse und Nachstellungen dient. Die beiden den Cocon bildenden Fäden sind zu einem Doppelfaden durch eine Art glänzenden Kittes, Seifenleim oder Sericin genannt, verbunden, der zu gleicher Zeit ihre ganze Oberfläche einhüllt und gegen 35 Proc. vom Gewicht des Ganzen ausmacht. Nach 15 bis 21 Tagen ist aus der im Cocon befindlichen Puppe ein Schmetterling geworden, der, um sich einen Ausweg aus dem Cocon zu verschaffen, aus seinem Munde einen eigenthümlichen Saft absondert und dadurch eine Stelle des Cocons erweicht und diese durchbricht. Behufs der Seidengewinnung wird jedoch dieser Zeitpunkt nicht abgewartet, sondern der Schmetterling oder vielmehr die Puppe noch in dem Cocon getödtet, mit alleiniger Ausnahme der zur Fortzucht bestimmten Cocons. Der Cocon ist das Material der Seidengewinnung, indem der aufgewickelte Faden sorgfältig wieder abgewickelt wird.

Der Seidenbau. Arten des Seidenspinners. Die Hauptabart desjenigen Schmetterlinges, der die Seide liefert, ist *Bombyx mori*, dessen Nahrung die Blätter des weissen Maulbeerbaumes *(Morus alba)* sind. Ausser dem Maulbeerspinner gibt es aber noch verschiedene Seidenraupenarten, von denen einige Beachtung verdienen, nämlich: a) *Bombyx Cynthia*, den die Eingeborenen des inneren nordöstlichen Theiles von Bengalen und die Japanesen in grosser Menge ziehen. Er wird von den Hindus Arrindy arria und von den Japanesen Yama-mai genannt. Die Raupe (Fagararaupe) desselben lebt auf der Ricinusstaude *(Ricinus communis)* und die Seide, welche der Cocon liefert, ist, obgleich nicht so schön wie die des Morusspinners, doch eine sehr nützliche, weil sie eine sehr dauerhafte ist. Die Ricinusraupe ist weniger empfindlich als die Maulbeerraupe und lässt sich nicht blos mit Ricinusblättern, sondern auch mit der Weberkarde *(Dipsacus fullonum)*, der wilden Cichorie *(Cichorium Intybus)* und den Blättern des *Aylanthus glandulosa* ernähren. Versuche, die Ricinusraupe in Deutschland und Frankreich einheimisch zu machen, haben nicht ungünstige Resultate ergeben. b) *Bombyx Pernyi* ist in China und der Mongolei einheimisch und nährt sich von Eichenblättern. Es ist vor einigen Jahren in Frankreich gelungen, einige Raupen dieser Race mit europäischen Eichenarten zum Einspinnen zu bringen. c) *Bombyx mylitta*, die Tussahraupe, ist in allen Theilen Bengalens bis in die Berge

1) J. 1871. 719; 1881. 863; 1882. 854; 1883. 1037.

des Himalaja, wo das Klima rauher ist als in den Ebenen von Hindostan, einheimisch. Die Seide dieser Raupe bildet einen beträchtlichen Handelsartikel in Bengalen. Sie nährt sich von der Eiche und den Blättern anderer bei uns vorkommender Bäume. Diese Raupen häuten sich fünfmal und liefern sehr grosse Cocons. Der Faden des Cocons ist 6 bis 7 Mal stärker als der des gewöhnlichen Seidenwurmes. Leider kann die Tussahraupe nicht künstlich und in der Gefangenschaft aufgezogen werden. Ausserdem sind noch die nordamerikanischen Arten d) *Bombyx polyphemus* (auf Eichen und Pappeln), e) *B. cecropia* (auf Ulmen, Weissdorn und wilden Maulbeerbäumen), f) *B. platensis* (auf einer Mimosenart, *Mimosa platensis*), g) *B. leuca*, h) *B. Selene* und *B. Faidherbii* erwähnenswerth. Letztgenannte Seidensorten hat man in neuerer Zeit unter dem Namen „*Wild Silk*“ zu vereinigen gesucht.

Hinsichtlich der Zucht der Seidenraupe (Seidenbau) sind nachstehende Punkte zu erörtern: 1) Der Anbau der Maulbeerbäume, worunter nach den bisherigen Erfahrungen der weisse mit weissen, gelben oder röthlichen Früchten das geeignetste Futter für die Seidenraupen abgibt. 2) Die Erzeugung der Eier oder Grains geschieht auf folgende Weise: Unter den frischen Cocons sucht man diejenigen aus, die am grössten und fettesten sind und einen feinen Faden haben. Die Cocons der weiblichen Schmetterlinge sind gewöhnlich oval, jene des männlichen Geschlechts an beiden Enden etwas zugespitzt und in der Mitte ringförmig eingedrückt. Wenngleich die weiblichen und die männlichen Cocons nicht mit Gewissheit unterschieden werden können, so muss man bei der Auswahl der Cocons doch obige Kennzeichen berücksichtigen, um so viel als möglich eine gleiche Anzahl von Schmetterlingen beider Geschlechter erwarten zu können. 100 bis 120 Paare gut ausgebildeter Cocons liefern gegen 30 Grm. Eier oder etwa 50 000 Stück, von welchen gewöhnlich aber nur höchstens 70 bis 75 Proc. Raupen auskriechen. Die Cocons werden auf mit Leinwand bedeckten Tischen sich selbst überlassen. Nach etwa 12 Tagen kommen die Schmetterlinge zum Vorschein. Die Weibchen legen nach etwa 40 Stunden 3 bis 400 Eier. 3) Das Ausbrüten der Eier. In den Seidenzüchtereien überspannt man hölzerne Reifen oder Rahmen mit grober und dünner Leinwand, streut die Eier recht dünn und gleichmässig über die Leinwand aus und bringt die Reifen oder Hürden in das Brutzimmer. Dabei bedeckt man die Eier mit einem Blatt Papier, welches mit vielen kleinen Löchern durchstochen ist, und legt darauf klein geschnittene Maulbeerblätter. Vom 8. oder 10. Tage an beginnen die Raupen aus den weisslich gewordenen Eiern auszukriechen und begeben sich, ihrer Neigung zum Lichte und zur Nahrung folgend, durch die Löcher des Papieres nach den Maulbeerblättern, mit welchen man sie abheben und in die Fütterungsräume bringen kann. 4) Die Aufziehung der Raupen geschieht in den Rauperien oder Magnanerien. Zur Unterbringung der Raupen befinden sich in der Magnanerie geräumige Gestelle, welche in horizontale Fächer getheilt sind. Letztere werden aus Rohr- oder Weidengeflecht oder mit Netzen bespannten hölzernen Rahmen gebildet, über welche man Papierbogen ausbreitet. Man bringt die Raupen auf dieses Papier und gibt ihnen die nöthigen Maulbeerblätter, in der ersten Zeit im zerschnittenen Zustande. Die Seidenraupe zeichnet sich durch erstaunlichen Appetit und durch schnelles Wachsthum aus; ihr Leben, von dem Ausschlüpfen aus dem Ei bis zum Einspinnen gerechnet, theilt sich durch das Wechseln der Haut, welches viermal erfolgt, naturgemäss in fünf Lebensalter, die an Dauer einander ziemlich gleich sind. Vom 30. bis 32. Tage an beginnt das Einspinnen. Nach der ersten und zweiten Häutung erhalten sie allmählich immer mehr Futter, da die Raupen, nachdem sie sich von der Anstrengung erholt haben, eine steigende Esslust zeigen. 5) Das Einspinnen der Raupen. Wenn nach der vierten Häutung die Zeit des Einspinnens herannaht, so bereitet man den Raupen aus Birkenreisern Betten (Spinnhütten). Man bringt die spinnreifen Raupen auf Teller in die Spinnhütten, vertheilt sie mit den Händen zwischen die Reiser, wo sie sich selbst den bequemsten Ort zum Einspinnen aufsuchen. Sobald die Raupe einen zur Coconbildung passenden Ort gewählt und daselbst ihre ersten Fäden (die später vorsichtig abgezapft und für sich gesammelt werden und die Flockseide, eine Sorte, aus der zum Theil die Florettseide besteht, bildet) befestigt hat, so entledigt sie sich noch einer festen, weissen oder grünen Substanz, die nach Péligot eine grosse Menge Harnsäure enthält; einige Zeit nachher sondert sie eine farblose, wasserhelle, stark alkalische Flüssigkeit ab, die eine Lösung von 1,5 Proc. kohlensaurem Kali ist. Letztere räthselhafte Ausleerung beträgt 15 bis 20 Proc. des Gewichtes der Raupe. In 4 bis 5 Tagen ist die Bildung des Cocons beendigt, doch werden dieselben von den Reisern erst bis zum 7. oder 8. Tage abgenommen, um sicher zu sein, dass sämmtliche Raupen mit der Operation des Conconspinnens zu Ende sind.

Was die chemische Beschaffenheit des Seidenfadens betrifft, so hat man zu unterscheiden zwischen der eigentlichen Faser und der dieselbe umhüllenden Substanz. Die eigentliche Faser besteht zur Hälfte etwa aus Fibroïn, welches nach neueren Untersuchungen von Städeler in nächster Beziehung zur Hornsubstanz und zum Schleime steht und die chemischen Eigenschaften dieser Körper besitzt. Die Zusammensetzung des Seidenfibroïns wird durch die Formel $C_{15}H_{23}N_5O_6$ ausgedrückt. Der gummiartige Ueberzug, Seidenleim oder Sericin

genannt, löst sich zum Theil in Wasser, leicht in Seifenwasser oder anderen alkalischen Flüssigkeiten. Das Sericin hat die Formel $C_{15}H_{25}N_5O_8$. Bolley's Untersuchungen haben gezeigt, dass in den Spinndrüsen der Seidenraupe nur ein Stoff, nämlich weiches Fibroïn, zu finden ist, welches, in Form zweier Fäden austretend, erst durch den Einfluss der Luft, oberflächlich, unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasserstoff zu Sericin (Seidenleim) oxydirt wird. Die Rohseide hinterlässt nach dem Verbrennen geringe Mengen Asche, Guinon fand in bei 100° getrockneter piemontesischer Rohseide 0,64 Proc. Asche, die 0,526 Kalk und 0,118 Proc. Thonerde und Eisenoxyd enthielt. Der gelbe Farbstoff der Rohseide ist nach Pfeiffer verändertes, seines Blaues beraubtes Chlorophyll. Mulder fand in 100 Th. Rohseide:

	gelbe aus Neapel	weisse aus der Levante (Almasinseide)
Fibroïn	53,4	54,0
leimgebende Substanz	20,7	19,1
Wachs, Harz und Fett	1,5	1,4
Farbstoff	0,05	—
Albumin	24,4	25,5

6) Das Tödten der Puppen in den Cocons. Die Puppe bleibt in dem Cocon 15 bis 20 Tage und bildet sich zu einem Schmetterlinge aus, der endlich den Cocon durchbricht und ausschlüpft. Die nicht zur Fortpflanzung bestimmten Cocons darf man begreiflicherweise nicht bis zur Entwickelung des Schmetterlings sich selbst überlassen, weil durch das Herausbrechen des Schmetterlings der Zusammenhang des Seidenfadens zerstört werden würde und durchbissene Cocons nur einen geringen Werth haben. Man muss demnach die in den Cocons befindliche Puppe tödten, was entweder mittels Ofenwärme oder heisser Wasserdämpfe geschieht.

Zubereitung der Seide.

Die Zubereitung der Seide, d. h. die Ueberführung der Cocons in Fäden, die sich als Nähseide, als Webmaterial u. s. w. eignen, zerfällt in 6 Operationen, nämlich in 1) das Sortiren der Cocons, das dem Abwickeln des Seidenfadens von dem Cocon vorausgeht. Es muss mit grosser Sorgfalt geschehen, weil nur gleichartige Sorten zusammen mit Vortheil verarbeitet werden können.

2) Das Haspeln oder Spinnen der Seide ist die erste jener Arbeiten, welche die Gewinnung des Seidenfadens von dem getödteten und sortirten Cocon zum Zwecke haben. Sie besteht darin, dass der Faden, welcher von der Raupe während des Einspinnens zu einem Knäuel aufgewickelt wurde, von dem Cocon abgewickelt und auf einem Haspel aufgewunden wird, so dass er die Gestalt eines Strähnes annimmt.

Bei dieser Arbeit nimmt man, da der einzelne Seidenfaden viel zu fein und zu zart ist, in der Regel 3 bis 10, bei gröberen Seidensorten bis zu 20 zusammen, die durch das Haspeln zu einem Faden vereinigt werden. Dieses Abhaspeln oder Abwickeln würde nun eine höchst einfache Arbeit sein, sobald man das Ende des Fadens aufgefunden hat, wenn die Windungen der Coconfäden nicht mit einer klebenden Substanz an- und aufeinander geleimt wären, wenn ferner nicht die innerste und dichte Lage des Cocons das Abwickeln desselben überhaupt verböte. Der übrige Faden lässt sich abwinden, sobald der leimartige Ueberzug durch heisses Wasser erweicht worden ist. Von den von dem Cocon abgehaspelten Doppelfäden werden, wie erwähnt, mehrere zu einem zusammengesetzten Faden verbunden. Die erweichte leimähnliche Substanz bewirkt dann auch bei ihrem nachherigen Wiederaustrocknen das Zusammenkleben der zu einem Faden vereinigten Coconfädchen, welche nur durch diesen Leim und keineswegs durch Zusammendrehen mit einander verbunden sind. Die Länge des von normal ausgebildeten Cocons abzuhaspelnden Seidenfadens beträgt 250 bis 900 Meter. Um lange Strähne zu bilden, ist daher ein häufiges Anstückeln, eine Ersetzung der abgelaufenen Cocons durch neue erforderlich, wobei man jedoch nicht ausser Acht lässt, dass an einem Cocon der Faden nicht überall gleich stark, sondern nach aussen zu stärker ist, weshalb die Anzahl der zusammen abzuhaspelnden Cocons nicht constant zu bleiben hat. Sobald der innere Theil einiger Cocons zur Abhaspelung kommt, hat die Hasplerin den Faden durch Hinzufügung eines Cocons zu verstärken. Ein Cocon gibt 0,16 bis 0,20, höchstens 0,25 Grm. Rohseide. Dem Gewichte nach rechnet man im Durchschnitt auf 1 Kilogrm. Rohseide 10 Kilogrm. frisch getödteter oder 7 bis 8, ja selbst 12 Kilogrm. trockener Cocons. Die gehaspelte Seide heisst Rohseide, Ratzenseide, Grezseide. Man verlangt von ihr, dass sie als ein runder, glatter (d. h. von Knoten und Flocken befreiter), reiner und glänzender, fester und starker Faden von gleicher Dicke erscheine, ferner, dass die Fäden im Strähne nirgends aneinander geklebt seien. Derjenige Theil des Seidenwurmgespinnstes, welcher sich nicht ab-

haspeln lässt, wird auf Florettseide verarbeitet. Die Arbeit besteht im Reinigen, Auflockern, Krempeln oder Kämmen und Spinnen und stellt sich deshalb auf gleiche Stufe mit der Woll- und Baumwollspinnerei. Die versponnene Seide ist daher ein wirkliches Seidengarn.

3) Das Mouliniren oder Zwirnen der Seide. Der einfache Rohseidenfaden ist für die meisten Anwendungen der Seide, mögen sich dieselben auf Sticken oder Stricken, auf Weberei oder Strumpfwirkerei beziehen, erst dann anwendbar, wenn mehrere solcher Fäden durch Zusammendrehen zu einem vereinigt worden sind. Dort, wo man einfache Seidenfäden benutzt, gibt man denselben vorher durch Drehung Zusammenhang, Dichte und Rundung. Unter Zwirnung versteht man die Vereinigung zweier oder mehrerer Fäden durch Drehung, unter Drehung dagegen die gleiche Behandlung des Rohseidenfadens.

Die Hauptarten der gezwirnten Seide sind folgende: 1) Organsinseide, die zur Kette der Seidenzeuge dient, ist aus der besten Sorte Rohseide dargestellt. Man haspelt hierzu den Rohseidenfaden von 3 bis zu 8 Cocons, gibt demselben vor dem Mouliniren eine starke Drehung rechts (in dem Sinne wie bei Schrauben) und moulinirt dann zwei solcher gedrehter Rohseidenfäden zusammen. 2) Tramaseide, zum Einschusse und zur Verfertigung von Seidenschnüren dienend, wird aus geringeren Cocons gefertigt. Man haspelt gewöhnlich 3 bis 12 Cocons. Unter einfädiger Trama versteht man einen einfachen, für sich gedrehten Rohseidenfaden; die zweifädige Trama besteht aus zwei nicht gedrehten Rohseidenfäden, die links, aber weniger scharf gezwirnt sind als Organsin; die dreifädige aus drei u. s. w. Tramaseide ist weicher und flacher als die Organsinseide und füllt daher in den Seidenzeugen besser als runde Fäden. 3) Maraboutseide, die sich durch dralle Zwirnung, Steifigkeit und peitschenschnurähnliche Härte auszeichnet, wird aus drei Fäden der weissesten Rohseide nach Tramaart moulinirt, dann, ohne die Seide zu entschälen, gefärbt und nach dem Färben nochmals gezwirnt. 4) Poilseide ist ein einfacher Rohseidenfaden, der aus mehreren gedrehten Coconfäden besteht; sie dient als Unterlage für Gold- und Silberfäden, Tressen u. dergl. 5) Nähseide oder Cousir wird aus Rohseidenfäden von 3 bis 22 Cocons auf verschiedene Weise gedreht; die Strick- oder Häkelseide ist ebenfalls der Nähseide ähnlich, aber stärker.

4) Das Titriren und Conditioniren der Seide. Den Feinheitsgrad *(titre)* der Rohseide, sowie der gezwirnten Seide drückt man dadurch vergleichbar aus, dass man angibt, wie viel Mal eine gewisse Fadenlänge in einer gewissen Gewichtseinheit enthalten ist. Die zu Grunde gelegte Fadenlänge ist gleich 400 Ellen oder 475 Meter. Spricht man von einer Seide von 10 Grains, so heisst dies, dass dieses Gewicht eine Fadenlänge von 475 Meter hat; eine Seide von 20 Grains hat die nämliche Länge von 475 Meter, aber das doppelte Gewicht, sie ist daher nur halb so fein als die erstgenannte Seide.

Die Seide, die rohe wie die gezwirnte, enthält stets grössere Mengen von hygroskopischem Wasser, dessen Menge blos nach der äussern Beschaffenheit der Seide nicht abgeschätzt werden kann. Der gewöhnliche Wassergehalt der käuflichen Seide beträgt im Durchschnitt 10 bis 18 Proc. Unter Umständen kann die Seide sogar bis über 30 Proc. Wasser aufnehmen, ohne eigentlich feucht zu erscheinen. Bei einer Waare von so hohem Preise wie die Seide ist das hygroskopische Verhalten der Seide in mercantiler Hinsicht von Belang, da es Veranlassung zu absichtlicher und unfreiwilliger Täuschung gibt und begreiflicherweise einen nachtheiligen Einfluss auf den Seidenhandel ausübt, insofern man darüber im Unklaren bleibt, wie viel wirkliche Seidensubstanz in einem gegebenen Gewichte Seide enthalten ist. Um den genannten Uebelstand zu beseitigen, wird die Seide conditionirt, d. h. es wird jeder zu verkaufenden Seide der Wassergehalt durch Untersuchung einer Probe dieser Seide von der Behörde bestimmt. Die Anstalten, in denen das Conditioniren vorgenommen wird, heissen Seidenconditionir- oder Trocknungsanstalten.

5) Das Entschälen der Seide. Der Rohseidenfaden, wie er in dem Cocon vorkommt, ist mit einem eigenthümlichen Ueberzuge, dem durch Veränderung des Fibroïns an der Luft entstandenen Sericin oder Seidenleim, der die Ursache der verschiedenen Farbe ist und der Seide eine gewisse Härte, Rauhigkeit und Steifheit ertheilt, versehen. Der Zweck des Entschälens ist nun die Entfernung des Seiden-

leimes mit möglichster Schonung des Fibroins. Je nachdem man dies mehr oder weniger vollständig thut, erhält man nach Nölting und Witt verschiedene Qualitäten entschälter Seide, und zwar unterscheidet man: 1. Cuits oder vollständig entschälte Seiden; die Menge des durch das Entschälen abgezogenen Seidenleimes erreicht bis 30 Proc. des Gewichtes der Rohseide. 2. Souples; der Gewichtsverlust wird nicht weiter als bis auf 8 bis 12 Proc. getrieben. 3. Crûs; das eigentliche Entschälen wird durch blosses Waschen ersetzt; der Gewichtsverlust übersteigt nicht 3 bis 4 Proc.

Das Entschälen der Seide (Décreusage, Cuite) findet fast ausschliesslich vor dem Weben im Strange statt; dasselbe kann durch die verschiedenartigsten chemischen Stoffe bewerkstelligt werden, nur müssen sie im Stande sein, den Leim zu lösen oder vom Fibroin zu entfernen. So sind versuchsweise kaustische und kohlensaure Alkalien, alkalische Erden, Baryt und Kalk, Salzsäure und Alkohol und viele andere in Anwendung gekommen. Die Einwirkung aller dieser Stoffe ist jedoch zu heftig; der Leim wird zwar vollständig von der Faser entfernt, aber auch das Fibroin wird angegriffen und verliert seine Widerstandsfähigkeit und seinen Glanz. Eine vollständige Entschälung ohne irgend welche nachtheilige Einwirkung auf das Fibroin wird nur durch kochende Seife erzielt, eine Behandlung, bei welcher die Faser sogar an Weichheit und an Glanz gewinnt. Das Entschälen, wie es heute in den Färbereien von Crefeld, Lyon, Zürich und Basel betrieben wird, zerfällt in zwei Haupt-Operationen, das Degummiren (dégommage) und das Abkochen (la cuite), welche sich übrigens von einander nur durch die Art und Weise des Eintauchens der Seide und die Länge der Zeit unterscheiden. Das Degummiren geschieht in rechteckigen Gefässen, welche (4 bis 5 Meter lang, 1 Meter breit, und etwa 1 Meter hoch) von Holz (barques), inwendig meist mit Kupfer ausgekleidet und am Boden mit einer Dampfschlange zum Erwärmen der Seifenlösung versehen sind. Die Stränge werden auf Holzstöcke aufgezogen und in der auf 90 bis 95⁰ erwärmten Flüssigkeit herumgezogen. Dieselbe enthält für 1 Kilogrm. Seide 300 bis 350 Grm. Seife, je nach der Härte des Wassers. Ist dasselbe sehr hart, so ist es natürlich zweckmässig, die Härte vorher zu corrigiren, um zu grossen Seifenverlusten vorzubeugen. Gewöhnlich wird die Entschälung nicht in einer einzigen Barke zu Ende geführt, sondern die Seide kommt nach etwa einer halben Stunde in eine zweite, welche auf dieselbe Temperatur erwärmt ist, aber weniger Seife enthält, und endlich in eine dritte. Im Ganzen dauert die Operation 1 bis $1^1/_2$ Stunden. Man erreicht auf diese Weise ein vollständigeres Abziehen des Leimes und des Farbstoffes. Ist eine Partie Seide aus der ersten Barke herausgenommen, so wird eine zweite hineingebracht, und dies so lange, bis die Seife zu sehr mit Leim beladen ist, was nach drei bis vier Partien der Fall ist. Die Seife wird alsdann bei Seite gestellt und bei der Buntfärberei benutzt; hat man für dieselbe keine Verwendung, so kann man auch die Fettsäure mit Kalk herausfällen, die Kalkseife mit Salzsäure zersetzen und die freien Fettsäuren wieder auf Seife verarbeiten.

Nach dem Degummiren werden die Stränge in etwa 60⁰ warmen Wasser, in welchem etwas Seife und Soda gelöst wird, abgespült, dann in Säcke (poches) gelegt und in einem grossen kupfernen Kessel mit etwa 10 Proc. von ihrem Gewichte Seife während einer halben Stunde abgekocht. (cuite en poches.) Die Kessel sind halbkugelförmig, von etwa 2 bis 2,5, ja sogar 3 Meter Durchmesser; früher wurden sie auf freiem Feuer, jetzt fast ausschliesslich durch Dampf erhitzt. In Lyon ist das Abkochen besonders für Weiss und hellere Farbtöne stark im Gebrauch; in der Schweiz wird es häufig unterlassen. Nach dem Kochen werden die Stränge gewaschen, ausgestreckt und kommen alsdann, wenn sie für helle Farben bestimmt sind, noch feucht zum völligen Bleichen in verschlossene Kammern, wo sie der Einwirkung von gasförmiger Schwefligsäure ausgesetzt werden. Letztere wird durch Verbrennen von Schwefel erzeugt, der sich in

steinernen Töpfen auf dem Boden der Kammern befindet. Das Schwefeln dauert etwa 6 Stunden; je nach der Beschaffenheit wird die Seide 2, 4, 6, oft sogar 8 Mal geschwefelt; im Ganzen verbraucht man etwa 5 Proc. Schwefel vom Gewichte der Seide. Es ist oftmals in Vorschlag gebracht, statt gasförmiger Schwefligsäure eine wässerige Lösung derselben, oder angesäuertes Bisulfit zu verwenden, aber in die Praxis sind diese Vorschläge nie übergetreten. Nach dem Schwefeln wird die Seide tüchtig gespült, um jede Spur Schwefligsäure zu entfernen, und ist dann zum Färben bereit.

Das Soupliren der Seide (Assouplissage) besteht aus vier getrennten Operationen: 1. Das Entfetten (Dégraissage), 2. das Bleichen (Blanchiment), 3. das Schwefeln (Soufrage), 4. Soupliren im engeren Sinne des Wortes (Assouplissage). Für dunklere Töne werden häufig nur die erste, dritte und vierte ausgeführt. Durch das Soupliren allein wird die Farbe der Seide nur wenig geändert; wenn man also dieselbe zum Färben heller Töne vorbereiten will, so muss sie nothwendig auf passende Weise gebleicht werden. — In Lyon und Saint-Etienne ist die Behandlung der gebleichten Souples folgende. Entfetten. Die Seide wird zunächst in ein lauwarmes Bad gebracht, welches 10 Proc. Seife enthält und dessen Temperatur 25 bis 35° beträgt. Sie bleibt in demselben 1 bis 2 Stunden und wird von Zeit zu Zeit umgezogen. Man presst sie nach dem Umziehen zwischen zwei Stöcken aus, um sie durch und durch zu benetzen (sabrer). Diese Operation hat weniger zum Zweck, die Seide zu entfetten, als die Faser aufzuquellen, ihre Poren zu öffnen und sie der weiteren Behandlung zugänglicher zu machen. Nach diesem ersten Seifenbade wird häufig noch ein zweites in gleicher Weise gegeben; alsdann schreitet man zum Bleichen. Hierzu verwendet man ein Gemisch von 5 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure. Vor dem Gebrauche lässt man das Gemisch bei einer Temperatur von etwa 28° 4 bis 5 Tage stehen. Vor dem Gebrauche verdünnt man es mit so viel Wasser, dass es 2,5 bis 3° B. anzeigt, wozu man etwa 300 Liter Wasser auf 20 Liter des obigen Gemisches braucht. Dies geschieht in rechtwinkligen Trögen von säurefestem Stein oder von Tannenholz. Man erwärmt alsdann auf 20° bis 35° und zieht die Seide ungefähr eine Viertelstunde in der Flüssigkeit um. Ein zu langer Aufenthalt in derselben nach dem Bleichen ist schädlich, indem die Seide durch Einwirkung der Salpetersäure eine gelbliche Farbe annimmt, welche sich auf keine Weise wieder entfernen lässt. So wie die Seide aus dem Bade gezogen ist, wird sie in reinem Wasser mehrmals gewaschen, um jede Spur Säure zu entfernen. Alsdann schreitet man zum Schwefeln.

In vielen Färbereien wird statt des Königswassers, mit salpetrigen Dämpfen gesättigte Schwefelsäure angewendet (Acide azoto-sulfurique). Dieselbe enthält bekanntlich in Lösung Nitrosylsulfat welches sich durch Einwirkung des Wassers in Schwefelsäure und Salpetrigsäure spaltet. Dieses zuerst von Guinon, Marnas u. Bonnet in Lyon verwendete Präparat verdient den Vorzug vor dem Königswasser. — Das Schwefeln wird in gleicher Weise wie bei der abgekochten Seide ausgeführt. Die Länge des Aufenthaltes in den Schwefelkammern richtet sich nach dem Grade der Weisse, welche man bei der Seide erreichen will. Wenn sie aus den Schwefelkammern kommt, fühlt sich die Seide hart und rauh an und ist zerbrechlich; desshalb wird sie dann dem Soupliren unterworfen. Dasselbe besteht in einer längeren Behandlung mit kochendem Wasser, dem eine gewisse Menge Weinstein zugesetzt ist. Natürlich hält die Seide von dem Schwefeln her auch noch eine gewisse Menge Schwefligsäure zurück. Man nimmt ungefähr 3 Kilogrm. Weinstein auf 800 Liter und zieht die Seide während etwa $1^1/_2$ Stunden um. Nach und nach wird die Seide weicher, quillt auf, absorbirt leichter Wasser, und eignet sich nachher bedeutend besser zum Färben. Die Dauer des Soupliren ist verschieden; sie richtet sich nach der Natur der Seide und auch nach der Art der Stoffe, welche nachher fabricirt werden sollen. Für die feinen,

schweren „Failles“ (Kette Organsin cuit, Einschuss Trame souple) muss das Soupliren sehr vollkommen sein, für gewöhnlichere Artikel braucht es weniger weit getrieben zu werden. Nach dem Soupliren wird in lauwarmem Wasser gewaschen. — Viele Färber sind der Meinung, dass der Weinstein durch andere saure Salze, wie Natriumhydrosulfat ($NaHSO_4$) oder Magnesiumsulfat mit Zusatz von Schwefelsäure ersetzt werden könne; vielleicht wären sogar nicht einmal saure Salze nothwendig, sondern könnte man mit verdünnten Säuren arbeiten. Nur praktische Versuche in grösserem Maassstabe können diese Frage entscheiden. Jedenfalls steht fest, dass in Lyon und überhaupt in den Färbereien, wo mehr auf Schönheit der Waare als auf Billigkeit gesehen wird, der Weinstein, trotz seines unverhältnissmässig höheren Preises, allein in Anwendung kommt.

Die rohe Seide, l'écru, kann nur in seltensten Fällen, z. B. für das Untertuch des Sammet, Verwendung finden, selbst wenn die Faser von Natur weiss ist. Ist sie gelb, so muss sie nach Art der Souples gebleicht werden. Die Behandlung ist folgende: Benetzen in heissem Wasser, Waschen, zweimal Schwefeln, Waschen und drei bis viermal Schwefeln. Ist die Seide für Weiss bestimmt, so verfährt man folgendermaassen: Seifenbad (ohne Soda) in der Kälte 100 Grm. Seife auf 1 Kilogrm. Seide, Waschen, zweimal Schwefeln, Bleichen (mit Königswasser oder nitroser Schwefelsäure), Waschen, Seifenbad, zweimal Schwefeln, Waschen, schwaches Sodabad (16 Grm. auf 1 Kilogrm. Seide), schwaches Seifenbad kalt (30 Grm. auf 1 Kilogrm. Seide), Waschen, zweimal Schwefeln und Waschen in reinem oder leicht mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser (J. 1883. 1037).

Die Seidenweberei. Die Fabrikation der Seidenzeuge stimmt im Wesentlichen mit jener der Gewebe aus Baumwollgarn, Leinengarn und Kammwollgarn überein. Wie Seite 730 angeführt, dient fast durchgängig Organsinseide als Kette, Trama als Schuss. Die gemischten Stoffe haben Baumwollgarn oder Garn aus Kammwolle, Alpaka und Mohair zum Einschuss, während die Kette Seide ist. Häufig ist die Kette oder der Schuss oder auch beide, ein mehrfacher, aber nicht gezwirnter Faden, dadurch erreicht man eine grössere Dicke und Dichte des Gewebes, ohne dass dasselbe ein grobes Aussehen erhält. Einer eigenthümlichen Ausrüstung bedürfen die Seidenzeuge nicht, so wie sie vom Webstuhle kommen, sind sie fertige Waare, sie werden blos zusammengelegt und in einer Presse glatt gepresst. Die leichteren Sorten von Atlas und Taffet werden jedoch gummirt und cylindrirt; zu diesem Behufe wird das in einem grossen Rahmen horizontal ausgespannte Gewebe auf der unteren Seite mit einer dünnen Tragantlösung mit Hülfe eines Schwammes überstrichen, schnell getrocknet und dann durch eine Kalander gelassen, deren eiserne Walze durch einen glühend eingelegten eisernen Bolzen geheizt ist. Schwere Seidenstoffe erhalten oft durch Druck auf die theilweise befeuchtete Fläche einen wellenartigen Schimmer (Moirirung), sammetartige Seidenzeuge erhalten zuweilen vertiefte oder erhabene Zeichnungen durch Pressen mit gravirten Metallflächen (Gaufriren).

Die seidenen Zeuge zerfallen 1) in glatte, 2) geköperte, 3) gemusterte Stoffe, 4) Gaze oder Flore, 5) Sammet.

a) Zu den glatten seidenen Geweben gehören 1) der Taffet, worunter man die leichteren, aus entschälter Seide gewebten glatten Zeuge versteht, bei welchen die Kette Organsin und einfädig, der Einschlag Trama und zwei- bis dreifädig ist; 2) Gros *(Gros de Tours, Gros de Naples)*, ein dichter taffetartiger Stoff, der aus besonders starken Fäden in Kette und Schuss gewebt ist.

b) Zu den geköperten Geweben gehören: 1) die verschiedenen Sergen *(Croisé, Levantin, Drap de Soie, Bombasin)*, von welchen die von der Kette den grösseren Theil zeigende Seite die rechte ist; 2) der Atlas oder Satin in seinen Varietäten: einfacher, doppelter, halber und Sergenatlas.

c) Zur gemusterten Arbeit gehören alle figurirte, gewürfelte und geblümte Seidengewebe (Droguet, Chagrin, Satinet, Reps, Seidendamast, Brillantstoff, Pequin).

d) Zu den sammetartigen Geweben gehören 1) der ächte Sammet (geschnitten oder ungeschnitten), 2) der Plüsch.

e) Zu den Seidengazen rechnet man 1) den Marle, 2) den Seidenstramin, 3) den Krepp oder Flor, 4) die Beutelgaze und 5) den Barège (leichter durchsichtiger Seidenstoff).

Endlich sind hier auch die gemischten Gewebe anzuführen, deren Bedeutung von Jahr zu Jahr zunimmt.

Unterscheidung der Seide von der Wolle und den vegetabilischen Gespinnstfasern.

Durch das gegenwärtig sehr gebräuchliche Verspinnen und Verweben von Seide und Wolle, Seide und Baumwolle, ist ein einfaches Mittel, Seide von den übrigen Webmaterialien zu unterscheiden, Bedürfniss geworden (vgl. S. 511).

Zur Unterscheidung der thierischen Fasern (Seide, Wolle, Alpaka) von den pflanzlichen (Flachs, Hanf, Baumwolle) ist das Kochen mit Kalilösung entscheidend, Seide und Wolle lösen sich auf, der Zellstoff der Pflanzenfasern löst sich nicht auf.

Unter dem Mikroskope sind Baumwolle, Wolle und Seide mit Leichtigkeit von einander zu unterscheiden. Das sicherste Kennzeichen der Wolle sind seine dachziegelförmig angeordneten Oberhautschuppen, die schon bei 30facher Vergrösserung als dicht neben einander liegende unregelmässige Querlinien sichtbar sind. Während die Baumwollfaser nur aus einer Zelle besteht, das Wollhaar aber, wie die Haare (Alpaka und Mohair) überhaupt, aus zahlreichen neben und über einander liegenden Zellen gebildet wird, ist der Seidenfaden (Fig. 320) glatt, walzenförmig, strukturlos, ohne eigentliches Ende und ohne Innenhöhle; die Breite des Fadens ist in der Regel überall dieselbe. Die Oberfläche ist glänzend und nur in seltenen Fällen nimmt man Unebenheiten und Eindrücke wahr.

Will man einen verwebten Seidenfaden auf seine Aechtheit prüfen, so zerfasert man denselben unter Wasser auf der Glastafel, bedeckt ihn mit einem Deckglase und betrachtet denselben bei 120 bis 200facher Vergrösserung. Die runde glänzende, verhältnissmässig schmale Seide ohne Innenhöhle (Fig. 321 *S*) unterscheidet sich sofort von dem ungleich breiteren und beschuppteren Wollhaar (Fig. 321 und 322 *W*) und von der platten, bandförmigen und gedrehten Baumwolle

Fig. 320.

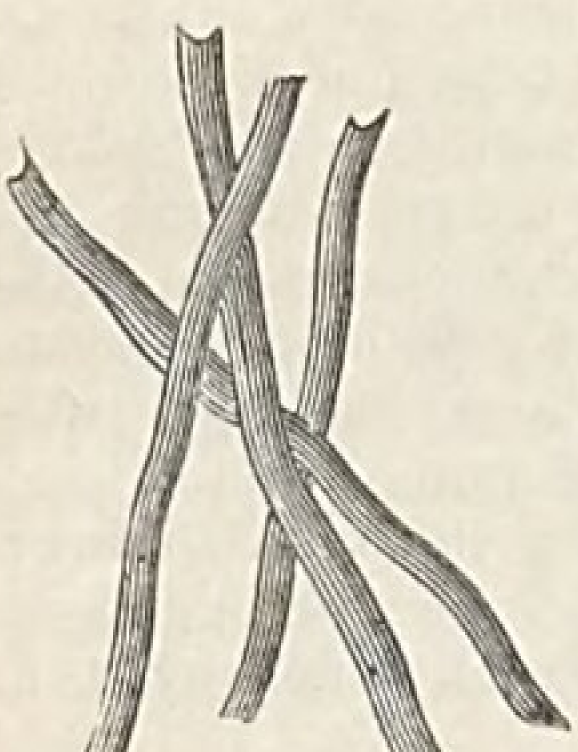


Fig. 321.

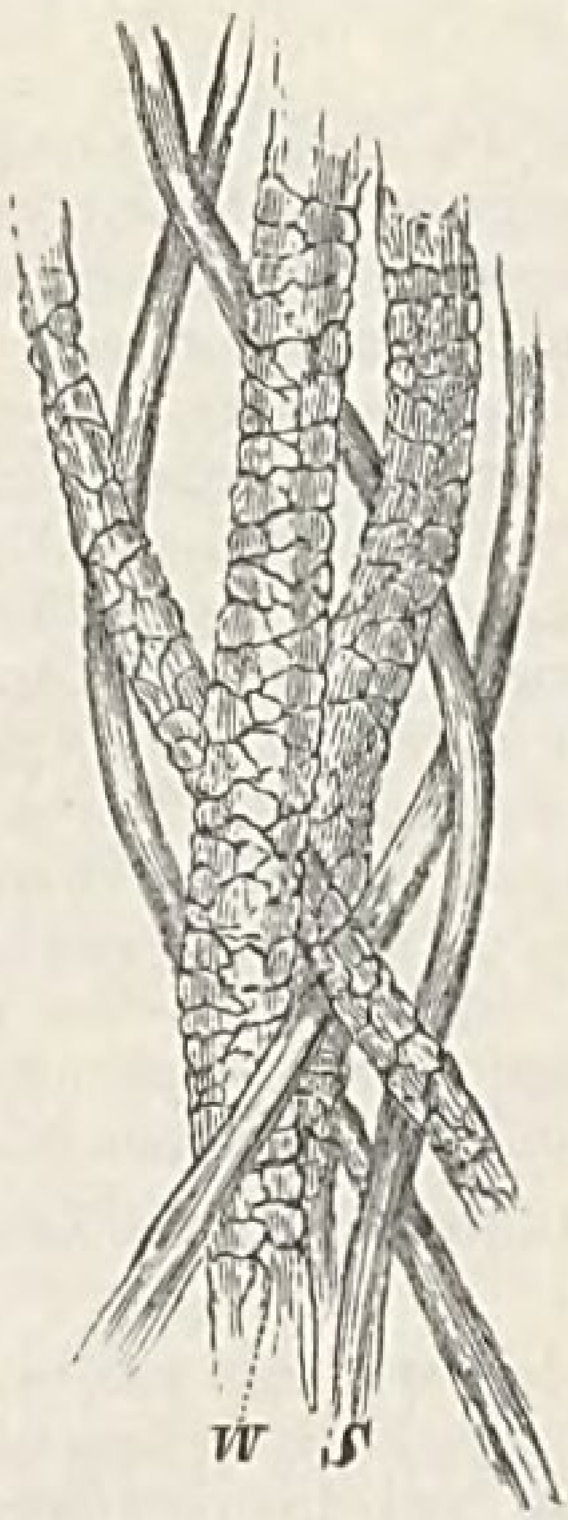


Fig. 322.



(Fig. 322 *B*). Unter dem Mikroskope lässt sich ferner leicht entscheiden, ob der Seidenfaden (wie die Organsin- und Tramaseide) aus parallel neben einander liegenden Coconfäden besteht, oder ob er (wie die gesponnene Florettseide) gedreht ist. Die einzelnen Seidensorten erkennt man am besten nach den von Wiesner angegebenen Kennzeichen (J. 1871. 72).

Gerberei.

Allgemeines.

Der Zweck der Gerberei ist die Ueberführung der Haut (hauptsächlich der der grösseren Säugethiere) in Leder, d. h. in diejenige Substanz, welche bei genügender Festigkeit, Biegsamkeit und Geschmeidigkeit, sich von der enthaarten Haut dadurch unterscheidet, dass sie der Fäulniss in hohem Grade widersteht und beim Kochen

mit Wasser entweder nicht (wie das lohgare Leder) oder nur nach längerer Zeit (wie das alaungare Leder) in Leim verwandelt werden kann. Der Process der Ueberführung der enthaarten und vorbereiteten Haut, der sogenannten Blösse, in Leder, ist, so verschieden auch die in der Praxis angewendeten Mittel sein mögen, im Wesentlichen ein auf physikalische Erscheinungen zurückzuführender und die dabei wahrzunehmenden Erscheinungen gehören zu denjenigen, die man im Allgemeinen als Flächenanziehung bezeichnet. In seinem weiteren Begriffe ist nach Knapp Leder nichts als Haut, in welcher man durch irgend ein Mittel das Zusammenkleben der Fasern beim Trocknen verhindert hat.

Die Gerberei war bis fast zum J. 1860 ein empirisches Gewerbe und erst durch die genaue Kenntniss der Anatomie der Haut, das Studium der Gerbstoffe und überhaupt der Gerbmaterialien hat man die Grundlage geschaffen, die da sein musste, ehe man an eine Erforschung des Wesens des Gerbeprocesses denken konnte. Das, was man in letzterer Hinsicht weiss, verdankt man zum grossen Theil den Untersuchungen Knapp's, Eitner's u. A. Nicht die Haut im weiteren Sinne des Worte ist es, die der Gerber verarbeitet, sondern die gereinigte Haut oder die Blösse, mit anderen Worten die auf chemischem und mechanischem Wege von den meisten übrigen Gebilden und Stoffen möglichst befreite Lederhaut (Corium). Das Gerben in seiner allgemeinsten Bedeutung soll zweierlei bewirken, nämlich 1) die Neigung der Haut zu faulen möglichst aufzuheben, 2) der Haut die Eigenschaft zu ertheilen, nach beendigtem Trocknen nicht mehr als hornartige Masse, sondern als wahrnehmbar faseriges, nicht durchscheinendes und mehr und weniger geschmeidiges Gewebe aufzutreten. Eine Haut, welche diese Eigenschaften zeigt, wird mit dem Namen „gar“ bezeichnet und der von diesem Worte abgeleitete Ausdruck Gerben (Gärben) drückt sehr gut aus, dass es sich bei dem Gerbeprocess zuvörderst um die Gare handelt, gleichviel ob dieselbe durch dieses oder jenes Mittel erreicht worden sei. Auf die Herstellung der Gare der Haut sind zwar alle Hauptarbeiten, nämlich das Reinmachen der Haut (oder die Herstellung der Blösse), das eigentliche Gerben und das Zurichten des Leders, von Wichtigkeit, doch ist der Einfluss der Gerbung (im engeren Sinne) vorherrschend. Das eigentliche Gerben kann mit einer grossen Anzahl organischer Stoffe ausgeführt werden; im Grossen haben sich jedoch nur einige dieser Substanzen als vortheilhaft erwiesen, diese sind

1) die Gerbstoffe des Pflanzenreiches in der Loh- oder Rothgerberei,
2) Alaun und Kochsalz in der Alaun- oder Weissgerberei,
3) Fett in der Sämisch- oder Oelgerberei.

Die Anatomie der Thierhaut.

Die Haut der Säugethiere besteht aus mehreren Schichten. Die obere, sehr dünne, von den Haaren durchdrungene Bedeckung, die Oberhaut oder Epidermis, ist halb durchsichtig und aus mit Kernen versehenen Zellen gebildet, und umfasst als äusserste Lage die Hornschicht, ein abgestorbenes, an dem Lebenprocess nicht mehr theilnehmendes Gewebe, welches in Folge der Abnutzung, der die Körperoberfläche ausgesetzt ist, abgestossen und durch das darunter liegende Malpighi'sche Netz, eine noch lebende, aus mit Flüssigkeit angefüllten und kernhaltigen Zellen bestehende Schicht, ersetzt wird. Letztere Haut (die Schleim- oder Netzhaut) stellt den Apparat für die Hautausdünstung und für den Tastsinn dar und bildet die sogenannte Narbe *(fleur)* auf der Haarseite des Felles. Endlich findet sich eine weit dickere Lage eines nicht mehr aus Zellen, sondern aus einem dichten Filz von Bindegewebebündeln bestehenden Gewebes, die Lederhaut *(corium, derma)* genannt, welches die intermediäre Haut und die eigentliche Lederhaut umfasst. Sie ist die eigentliche Grundlage der Lederbereitung. Unter dem Corium liegt das Unterhautbindegewebe oder die Fetthaut *(panniculus adiposus)*, diese Seite der Haut bildet die Aas- oder Fleischseite. Die Haare sind reine Epidermisgebilde und sitzen in dem Corium nur mittelbar, unmittelbar aber in einer in das Corium tief hineinragenden Einstülpung der Oberhaut.

Alle Bestandtheile der Haut, die Zellen der Epidermis, wie die Bindegewebefasern des Coriums und das Gewebe der Unterhaut, haben das mit einander gemein, dass sie in kochendem Wasser aufschwellen, gallertartig werden und durch fortgesetztes Kochen in Leim übergehen. Die Schnelligkeit, mit welcher die Umwandlung der Haut in Leim erfolgt, ist verschieden bei

den Häuten verschiedener Thiere, indem die Leimbildung bei Häuten grosser und ausgewachsener Thiere schwieriger und langsamer erfolgt, als bei den Häuten kleiner und junger Thiere. Die Bindegewebefasern gehen durch fortgesetzte Einwirkung von Essigsäure in eine durchscheinende Gallerte über, in welcher jedoch die Fasern in ihrer ursprünglichen Textur enthalten sind. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure verhalten sich wie Essigsäure. Alkalische Laugen lösen die Fasern des Bindegewebes ebenfalls auf, die Formfasern des Bindegewebes leisten den Säuren und Laugen längere Zeit Widerstand. Kalk- und Barytwasser verändern die morphologische Eigenschaft des Bindegewebes nicht, lockern aber den festen Zusammenhang desselben und gestatten die Isolirung faseriger Formelemente aus demselben. In das Kalk- und Barytwasser geht ein Eiweisskörper in Lösung, an dessen Anwesenheit im Bindegewebe das feste Aneinanderkleben der leimgebenden Formelemente geknüpft ist.

Auf das eigenthümliche Verhalten der Hauptformelemente der Haut zu alkalischen und sauren Flüssigkeiten gründen sich theilweise die vorbereitenden Operationen der Gerberei. Der Process des Gerbens selbst beruht dagegen auf dem Verhalten des Coriums. Die Bindegewebefaser geht nämlich mit der Gerbsäure und den Phlobaphenen, verschiedenen Metalloxyden wie der Thonerde, dem Eisenoxyd, dem Chromoxyd, ferner mit oxydirtem Fett, dann mit fettsauren Metalloxyden (unlöslichen Metallseifen), endlich mit Pikrinsäure, Pininsäure (aus Colophonium) und gewissen anderen organischen Stoffen Verbindungen ein, ähnlich wie die Thier- und Pflanzenfaser mit den Farbstoffen. Alle diese Stoffe, Gerbmittel genannt, haben die Bestimmung, sich auf die Bindegewebefasern niederzuschlagen, dieselben einzuhüllen und das Zusammenkleben der Fasern beim Trocknen zu verhindern. Einige Gerbmittel, wie die Gerbsäure, hüllen die Faser dergestalt ein, dass ein Zusammenkleben vollkommen unmöglich wird und die Haut beim Trocknen ohne weiteres Zuthun sogleich geschmeidig auftritt; bei andern Gerbemitteln, wie bei den Thonerdeverbindungen, geht zwar ein Zusammenkleben vor sich und die Haut erscheint nach dem Trocknen dicht und hornähnlich, der Zusammenhang der Fasern ist aber kein inniger und die Haut kann durch Ziehen und Dehnen (durch das sogenannte Stollen) die Eigenschaften des Leders erlangen.

I. *Roth- oder Lohgerberei.*

Gerbematerialien. Die Roth- oder Lohgerberei, welche sich mit der Umwandlung der Haut in roth- oder lohgares Leder befasst, verwendet als Materialien Gerbstoffe und Häute.

Die gerbstoffhaltigen Pflanzentheile, deren sich der Gerber bedient, enthalten durchgängig als wesentlichen Bestandtheil einen adstringirend schmeckenden Stoff, Gerbstoff[1]) genannt, welcher in den verschiedenen Pflanzen verschieden ist, aber dadurch charakterisirt ist, dass er sauer reagirt, zusammenziehend schmeckt, mit Eisenoxydsalzen eine schwarze oder grüne Färbung gibt, Leimlösung und Cinchoninlösung fällt und Thierhaut in Leder verwandelt, und ausserdem ein Zersetzungsprodukt der Gerbsäure, das Phlobaphen (Eichenroth $C_{34}H_{30}O_{17}$), ein röthlichbraunes Pulver, das sich nicht in Wasser, aber in ziemlicher Menge in Eichengerbsäurelösung löst. Von dem Galläpfelgerbstoff, welcher übrigens nie in der Gerberei Anwendung findet, ist es erwiesen, dass er durch Säure und durch Gährung in Gallussäure übergeht, welche zur Lederfabrikation nicht geeignet ist. Das Phlobaphen ist für den Lohgerbeprocess anscheinend eben so wichtig wie die Gerbsäure selbst. Jede Gerbsäure wird durch alkalische Flüssigkeit (Kalkwasser, Kalilauge, Ammoniak) bei Luftzutritt unter Bildung von braunen Humussubstanzen sofort zerstört.

Eichenrinde. Unter den Pflanzen, welche Gerbstoff in so grossen Mengen und in solchen Theilen enthalten, dass er Gegenstand der Gewinnung und Verwendung im Grossen sein kann, steht die Eiche *(Quercus robur* und *Q. pedunculata)* oben an, deren Rinde (Borke) das wichtigste und durch nichts zu ersetzende Gerbematerial ist[2]). Nach den Berechnungen von Th. Hartig (1869) wandern mehr als 773900 Kubikmeter feste Rindenmasse, entsprechend dem Inhalte eines Würfels von etwa 70 Meter Länge, alljährlich aus Deutschlands Wäldern in die Gerbereien zur Bereitung des Rothleders. Dem gegenüber liefern alle anderen Gerbstoff-

1) J. 1880. 454 u. 805; 1881. 950; 1882. 1044; 1883. 487 u. 1182; 1884. 1205.
2) Vergl. Höhnel, Die Gerberrinden. (Berlin 1880.)

träger (Sumach, Valonia, Catechu u. s. w.) nur geringe, mit hohen Transportkosten und Handelsgewinnen belastete Gerbstoffmengen. Dass es vorzugsweise die Eiche ist, von welcher der Gerbstoff herrührt, liegt nicht allein in der Menge und der passenden chemischen Beschaffenheit der Eichengerbsäure, $C_{17}H_{16}O_9$, in der, die Fracht ermässigenden Vertheilung der Eichenwälder über fast alle Theile des deutschen Reiches und in dem geringen Kostenaufwande der Gewinnung, sondern hauptsächlich darin, dass die Eiche auch in anderer Hinsicht eine werthvolle Kulturpflanze ist, in dessen Folge die Eichenrinde als ein Nebenprodukt der Eichenzucht, zu verhältnissmässig geringen Preisen vom Waldbesitzer abgegeben wird. Im westlichen und südlichen Deutschland befinden sich Eichenschälwaldungen, in welchen die Ausschläge in 9 bis 15jährigem Alter zur Gewinnung der besseren dünnen Rinde, der sogenannten Spiegelborke (Glanzrinde), geschlagen werden. Die zerkleinerte Eichenrinde führt den Namen Lohe. Der Auszug der Lohe (Lohbrühe) enthält neben Gerbsäure grosse Mengen von Phlobaphen, daher auch seine rothbraune Farbe. Nach Bestimmungen von Wolff (in Hohenheim) finden sich in der Eichenrinde folgende Mengen Gerbstoff:

				Alter der Stämme im Jahre
In der rauhen Rinde mit Borke	fanden sich	10,86	Proc. Gerbstoff	41 bis 53
„ „ Bastschicht der alten Rinde	„ „	14,43	„ „	41 „ 53
„ „ Glanzrinde	„ „	13,23	„ „	41 „ 53
„ „ Glanzrinde	„ „	13,95	„ „	14 „ 15
„ „ Glanzrinde	„ „	15,83	„ „	2 „ 7

Simand (J. 1884. 1209) fand

Gerbmaterial	100 Th. trock. Gerbmaterial enthalten Extractivstoffe	Darin		100 Th. trockener Extract entsprechen Gerbstoff
		Asche	Gerbstoffe	
Ungarische Eichenrinde	18,60	0,97	7,25	38,98
Französische Prima-Eichenrinde	23,22	1,09	10,74	45,05
Französische Eichenrinde	19,65	0,98	8,47	43,10
Italienische Eichenrinde	17,00	1,06	6,36	37,41
Fichtenrinde	23,39	0,72	7,64	32,67
„	22,55	0,68	7,79	34,55
„	19,58	0,69	6,81	34,78
Gebrauchte Fichtenrinde	6,57	0,30	2,27	34,55
Valonea Astaco J. 1880	52,79	2,80	33,78	63,99
Valonea Smyrna J. 1880	58,66	3,57	35,64	60,75
Valonea	47,49	3,05	31,63	66,60
Ausgelaugte Valonea	26,02	2,85	10,83	41,62

Andere Gerberinden. Die Fichtenrinde (gewöhnlich von *Pinus sylvestris*), ist eines der vorzüglichsten Gerbemittel, welches bei Erzeugung des Sohlenleders häufig verwendet wird. Man schält in den Fichtenwäldern die Mittel- und kleinen Bauhölzer sofort nach dem Fällen ab. Feser fand in der Fichtenrinde 5 bis 15 Proc. Gerbstoff; R. Wagner fand nur 7,3 Proc. In Steiermark und Oberösterreich wendet man anstatt der Fichtenrinde die Tannenrinde (mit 4 bis 8 Proc. Gerbstoffgehalt), in Ungarn und an der Militärgrenze die Erlenrinde (mit 3 bis 5 Proc. Gerbstoffgehalt), in den Vereinigten Staaten Nordamerika's die Rinde der Schierlingstanne (Hemlockrinde von *Abies canadensis*) an. Die Ulmenrinde (mit 3 bis 4 Proc. Gerbstoff), die junge Rosskastanienrinde (mit etwa 2 Proc. Gerbstoff) und die Buchenrinde (mit 2 Proc. Gerbstoff) finden hier und da ebenfalls zum Gerben Anwendung. Die meisten Gattungen der Weide liefern von den jüngeren Zweigen eine zum Gerben des Leders, namentlich desjenigen, welches zu den sogenannten dänischen Handschuhen verarbeitet wird, brauchbare Rinde (der Gerbstoffgehalt beträgt 3 bis 5 Proc.). In Russland wird die Rinde der Sandweide zur Bereitung des Juften angewendet. In Tasmanien und Neusüdwales finden die Rinden von *Acacia dealbata*, *Ac. melanoxylon*, *Ac. lasiophylla* und *Ac. decurrens* Anwendung. Von den einheimischen gerbstoffreichen Pflanzen, die zum Anbau sich eignen, scheint besonders *Polygonum bistorta* beachtenswerth, welches angeblich 17 bis 21 Proc. Gerbstoff enthält.

Sumach. Nächst der Eichen- und Fichtenrinde ist der Sumach oder Schmack eines der am häufigsten angewendeten Gerbmittel, welches jährlich in sehr bedeutenden Mengen aus Syrien und Südeuropa (Sicilien), neuerdings auch aus Nordamerika und Algerien eingeführt wird. Es besteht aus den Blättern und Blattstielen eines Strauches, des sogenannten Gerber-Sumachs (*Rhus coriaria* und *Rh. typhina*), welcher in den genannten Ländern theils wild wächst, theils besonders angebaut wird. Man sammelt die Wurzelschösslinge, welche im Monat Juni in die Erde gelegt werden, und im dritten Jahre bereits so weit gediehen sind, dass die Stengel und Blätter derselben abgehauen werden können. Die abgehauenen Stengel und Blätter werden dann getrocknet, und hierauf die Blätter mit den Blattstielen mittels Stöcken abgeschlagen. Die abgeschlagenen Blätter und Blattstiele werden zermalmt, gesiebt und in Säcke verpackt in den Handel gebracht. Der Sumach kommt im Handel in Gestalt eines gröblichen Pulvers von bald gelbgrüner, bald graugrüner Farbe vor. Er enthält neben kleinen Mengen von Gallussäure 12 bis 16,5 Proc. einer Gerbsäure, die in vieler Hinsicht sich dem Tannin der Galläpfel gleich verhält; in lange Zeit aufbewahrtem Sumach ist der Gerbstoff in Folge einer freiwilligen Gährung zum grossen Theile in sekundäre Produkte umgesetzt. Neben der Gerbsäure findet sich in dem Sumach noch ein gelber Farbstoff, welcher mit dem Quercitrin identisch zu sein scheint. — Nicht zu verwechseln mit dem eigentlichen Sumach ist der unächte Sumach, auch venetianischer und italienischer Sumach genannt, welcher aus den gemahlenen und gestampften Blättern, jungen Zweigen und der Rinde des Perrückenbaumes (Färbersumach, Rujastrauches, Skumpina, *Rhus cotinus*, von welchem das Fisetholz stammt) besteht. Der Rujastrauch ist im Banat, an der Militärgrenze, in Siebenbürgen und Illyrien und selbst in der Gegend von Wien heimisch. Die grösste Menge des venetianischen Sumachs wird in Ungarn und in der Türkei zum Gerben gebraucht. In Tyrol gerbt man damit Ziegen-, Schaf- und leichte Kalbfelle, und nennt dort das Pulver Rausch.

Dividivi. Ein anderes Gerbematerial sind die Dividivi oder Libidibi, flache, etwa 6 Centimeter lange, Sförmig gebogene, etwas rauhe, braunrothe Schoten, die glatte, eiförmige glänzende, olivengrüne Samen enthalten und von einem in Caraccas und Maracaibo und auf mehreren Inseln der Antillen wachsenden Baume, *Caesalpinia* oder *Poinciania coriaria* herrühren. Sie wurden zuerst i. J. 1768 von den Spaniern nach Europa gebracht und statt der Knoppern für Gerbezwecke empfohlen. Der in der äusseren Rinde der Schote enthaltene Gerbstoff, etwa 30 Proc., macht zwar die Dividivi zu einem brauchbaren, doch theuern Gerbematerial. Der Gerbstoff der Dividivi ist von dem der Galläpfel wesentlich verschieden. Dasselbe gilt von dem Bablah oder dem indischen Gallus, den Schoten der in Ostindien wachsenden *Acacia Bambolah*; es gibt davon mehrere Sorten, die von *Acacia arabica*, *Ac. cineraria* und *Ac. Sophora* gesammelt und in den Handel gebracht werden sollen. Fleck fand darin 20,5 Proc. Gerbstoff, R. Wagner 14,5 Proc. Die Algarobilla, die von Chile eingeführten Samenkapseln von *Prosopis pallida* oder (nach C. Hartwich) von *Balsamocarpon brevifolium* (oft mit Rinde gemengt) und bis 67,45 Proc. Gerbstoff enthaltend, sind in neuerer Zeit mit Erfolg zum Gerben angewendet worden. Die aus Ostindien (Bombay) kommenden Myrobalanen (die Früchte von *Terminalia citrina*, *T. Bellirica*, *T. Chebula*) enthalten zu wenig Gerbstoff, um in der Gerberei ausgedehntere Anwendung finden zu können. Die Henné oder Henna ist das Pulver der Blätter der in Arabien und Algier wachsenden *Lawsonia inermis*, das seines hohen Gerbstoffgehaltes wegen zuweilen zum Gerben, in grösserer Menge aber zum Schwarzfärben der Seide Anwendung findet.

Galläpfel. Mit dem Namen Galläpfel oder Gallen bezeichnet man die bekannten kugeligen Auswüchse, welche an den jungen Zweigen und Blattstielen verschiedener Eichenarten, namentlich der *Quercus infectoria* durch den Stich des Weibchens der Gallwespe (*Cynips gallae tinctoriae*) sich bilden, das Insect legt seine Eier in die durch den Stich entstandene Oeffnung, um welche dann bald durch den Ausfluss der Säfte und durch die Erweiterung der Drüsen des Zellgewebes Anschwellungen entstehen, in welchen die Eier ausgebrütet werden. Man sammelt die Galläpfel zu verschiedenen Zeiten, ehe das Insect darin ausgebildet ist, zu welcher Zeit die Galläpfel am reichsten an Gerbsäure sind, ferner wenn das ausgebildete Insect anfängt, seine Hülle zu durchbrechen, und endlich zu der Zeit, wo sämmtliche Galläpfel entleert und trocken geworden sind. Darnach unterscheidet man drei Hauptsorten: die schwarzen, die grünen und die weissen Galläpfel. Die schwarzen und grünen Galläpfel heissen die Anschwellungen, welche eingesammelt wurden, wenn die Gallwespe noch nicht völlig ausgebildet war und vor dem Ausschlüpfen in dem Gallapfel starb; sie zeigen daher aussen keine Oeffnung, aber im Innern einen scharf abgegrenzten kugeligen Kern, der aus einer hellbraunen zerreiblichen Substanz besteht und in seiner kleinen Centralhöhle die vertrocknete Larve enthält. Die Galläpfel sind gewöhnlich kugelig und oben, seltener an den Seiten, mit unregelmässigen Höckern besetzt. Die weissen oder gelben Galläpfel sind eingesammelt worden, nachdem die Gallwespe darin ausgebildet und nach Durchbohrung ihrer Hülle entflohen ist; sie sind durchschnittlich

grösser und schwammiger als die vorigen und unterscheiden sich von den durch ihre röthliche oder bräunlichgelbe Farbe; ein kleines rundes Loch führt von dem Umfang des Gallapfels in die Höhlung. Obschon in allen Ländern Europa's Galläpfel sich bilden, so sammelt man doch nur die aus den südlichen Gegenden, indem die bei uns vorkommenden oft nur 3 bis 5 Proc. Gerbstoff enthalten. Fehling fand in Aleppo-Galläpfeln 60 bis 66 Proc., Fleck 58,71 Proc. Gerbstoff, ausserdem 5,9 Proc. Gallussäure Die Gerbsäure der Galläpfel oder das Tannin ist nach den Untersuchungen von Mulder, Hlasiwetz und Schiff Digallussäure nach der Formel $C_{14}H_{10}O_9$. Der Uebergang des Tannins in Gallussäure scheint einfach durch Wasseraufnahme zu erfolgen nach der Gleichung: $C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2C_7H_6O_5$.

Knoppern. Von den Knoppern, die den Galläpfeln zunächst stehen, unterscheidet man unnatürliche oder eigentliche Knoppern und natürliche oder orientalische Knoppern. Die unnatürlichen (oder pathologischen) Knoppern sind ebenso wie Galläpfel braune Auswüchse des Eichbaumes, welche durch den Stich einer Gallwespe, *Cynips Quercus calycis*, entstehen, nur mit dem Unterschiede, dass sie sich nicht auf den Zweigen und Blattstielen, sondern aus dem Saft der jungen Eicheln (aber nicht der Fruchtbecher, wie man früher annahm) bilden. Sie umgeben die Eichel meist nur an einer Seite, seltener ganz. Die Knoppern kommen in dem Handel in unregelmässigen, unebenen, eckigen, braungelben Stücken bis zu Wallnussgrösse vor; an der einen Seite ist die verkümmerte Eichel sichtbar, durch deren Verwundung sie entstanden, oder, falls die Eichel fehlt, die durch sie bewirkte schalenförmige Vertiefung. Man sammelt sie besonders in Ungarn, Mähren, Slavonien, Steiermark, Krain und bringt sie in den Handel. Ihr Gerbstoffgehalt beträgt etwa 45 Proc. Die Knoppern finden neben der Eichenrinde vielfach zur Bereitung von lohgarem Sohl- und Fahlleder Anwendung, welchem sie eine schöne braune Farbe mittheilen. Seit Jahren kommt auch Knoppernextract im Handel vor. — Die natürlichen (oder physiologischen) Knoppern, auch Valonia, Acker- oder Eckerdoppen genannt, sind keine Auswüchse als Folge von Insectenstichen, sondern sind die natürlichen Fruchtbecher der auf griechischen Inseln, in Kleinasien und Syrien vorkommenden *Quercus aegilops* und *Valonia camata.* Die grossen Fruchtbecher sind durch abstehende, stumpfe oder eckige, sehr grosse, dicke Schuppen (Bracteen) gekennzeichnet; sie kommen theils mit, theils und meist ohne Eichel vor. Im letzteren Falle sind sie geschätzter (vgl. S. 737). Die Kelchschuppen der Valonia finden sich unter dem Namen Drillot im Handel; sie sind reicher an Gerbstoff als die Valonia selbst. Rothe fand darin 43 bis 45 Proc. Der Gerbstoff der Valonia ist verschieden von dem der Galläpfel und scheint dem Sumachgerbstoff sehr nahe zu stehen.

Chines. Galläpfel. An die Produkte des Eichbaumes schliessen sich an die sogenannten chinesischen Galläpfel, die seit d. J. 1846 im Handel sich finden und aus China, Japan und Neapel kommen. Es sind blasige Anschwellungen, welche durch den Stich von *Aphis chinensis* an einer Sumachart, der *Rhus javanica* oder *Rh. semialata* sich bilden und meist länglich walzenförmig, aber auch plattgedrückt, birnförmig, kugelig vorkommen und auf ihrer mit gelblich-grauem Filz bedeckten Oberfläche mancherlei hohle Höcker und Zacken zeigen. Ihre Länge wechselt von 3 bis 10 Centimeter und ihre Dicke von 1,5 bis 4 Centimeter; ihre Wände sind dünn, hornartig durchscheinend und spröde. Sie zeichnen sich durch hohen Gehalt von Gerbstoff, nämlich 60 bis 70 Proc. aus. Der Gerbstoff der chinesischen Galläpfel gibt Gallussäure.

Catechu. Seit etwa 60 Jahren werden in der Gerberei ausländische gerbstoffhaltige Extracte vielfach angewendet, welche als Arzneimittel unter dem Namen Catechu und Kino längst schon Verwendung finden. Das Catechu oder Cachon wird durch Auskochen des Kernholzes von *Acacia catechu* in Ostindien und vorzüglich in Bengalen, auf Ceylon und an der Küste von Coromandel, ferner in Hinterindien, besonders in Pegu, Durchseihen und Eindampfen bis zur Trockne bereitet; diese Sorte Catechu (Bombay-Catechu) kommt in ungleich grossen und unregelmässigen, meist quadratischen, unten glatten und oben schwach gewölbten Stücken im Handel vor, die mit Blättern einer Palmenart durchzogen sind. Auf dem Bruche erscheint es fettglänzend von lederbrauner bis schwarzbrauner Farbe. Aussen sind die Stücke matt und leicht zerreiblich. Eine andere Catechuart (bengalisches Catechu), welche nicht, wie früher allgemein behauptet wurde, aus den Nüssen von *Areca catechu* dargestellt wird, sondern ebenfalls aus dem Holze von *Acacia catechu* stammt, kommt in grossen, unregelmässigen, kuchenförmigen Brocken, die äusserlich gleichmässig braun sind und inwendig hellere und dunklere Schichten zeigen, dabei ziemlich schwer und fest sind, im Handel vor. — Dem Catechu ähnlich ist das Gambir, ein auf Sumatra, Singapore, Malacca und besonders der Insel Bintang (bei Singapore) aus den Blättern und dünnen Zweigen der *Nauclea Gambir* oder *Uncaria Gambir*, eines strauchartigen Gewächses aus der Familie der Rubiaceen bereiteter Extract, welcher zu uns in kleinen, würfelförmigen, trockenen, leichten, zerreiblichen Stücken von erdigem Bruche und zimmetbrauner Farbe kommt. Die Catechusorten enthalten 40 bis 50 Proc. einer eigenthümlichen Gerbsäure (Catechugerbsäure von der Formel $C_{15}H_{14}O_6$ nach J. Löwe) und ausser-

dem eine zweite Säure, die Catechusäure ($C_{16}H_{14}O_6$), die jedoch beim Gerbeprocess, wie es scheint, ausser Spiel bleibt.

Kino. Das Kino ist ein dem Catechu sehr nahe stehendes Gerbmittel, der eingetrocknete Saft verschiedener Pflanzen, nämlich

das afrikanische Kino von		*Pterocarpus erinaceus,*
„ ostindische „ „		„ *Marsupium,*
„ „ „	und von	*Butea frondosa,*
„ westindische „ „		*Coccoloba uvifera,*
„ neuholländ. „ „		*Eucalyptus resinifera.*

Das Pterocarpus-Kino (Amboïna-Kino) wird auf der Malabarküste dargestellt, das Butea-Kino in Vorderindien (Bengal) und das Eucalyptus-Kino in Australien aus mehreren Eucalyptusarten (Myrtaceen). Es bildet gewöhnlich kleine, eckige, scharfkantige, spröde, zu einem braunrothen Pulver zerreibliche, glänzend schwarze Stücke, die stark zusammenziehend, hintennach süsslich schmecken und sich in siedendem Wasser und in Alkohol fast vollständig zu einer blutrothen Flüssigkeit auflösen. Es enthält 30 bis 40 Proc. einer der Catechugerbsäure ähnlichen Gerbsäure (Kinogerbsäure) und Phlobaphen und wie Flückiger (1872) gezeigt, kleine Mengen von Oxyphensäure (Brenzcatechin). Catechu und Kino kommen besonders bei vielen sogenannten Schnellgerbeverfahren in Anwendung.

Untersuchung der Gerbematerialien. Da der Werth der Gerbmittel[1]) von der Menge der in ihnen enthaltenen Gerbsäure (und des Phlobaphen's) abhängig ist, so ist es von Wichtigkeit, eine Prüfungsmethode zu haben, welche den Gehalt an Gerbstoff annähernd angibt. Die in Wasser leicht lösliche Gerbsäure wird aus ihrer Lösung durch verschiedene Mittel ziemlich vollständig niedergeschlagen, so durch Leim und Thierhaut, durch essigsaures Kupfer, durch essigsaures Eisenoxyd, durch Alkaloïde (Cinchonin, Chinin) u. dergl.; sie wird ferner durch eine Lösung von übermangansaurem Kali vollständig zerstört. Darauf gründen sich nachstehende Methoden der Gerbsäurebestimmung: 1) Die Gerbsäure wird mit Leim oder Thierhaut ausgefällt; a) die Thierhaut wird vor dem Versuche und nach dem Versuche gewogen; die Gewichtszunahme gibt die Menge der Gerbsäure (Davy); b) die Gerbsäure wird mit titrirter Leimlösung ausgefällt (Fehling); c) die Gerbsäure wird mit einer mit Alaun versetzten Leimlösung ausgefällt (G. Müller); d) es wird das spec. Gewicht der Gerbstofflösung mittels eines Aräometers bestimmt, die Gerbsäure mit Hülfe von Thierhaut entfernt, und von Neuem das spec. Gewicht der Flüssigkeit ermittelt. Die Abnahme des spec. Gewichts ist dem Gerbstoffgehalt der ursprünglichen Flüssigkeit proportional (C. Hammer); 2) Die Gerbsäure wird durch Kupferacetat ausgefällt und zwar das Verhältniss zwischen Gerbsäure und Kupferoxyd im Niederschlage; a) volumetrisch oder durch Wägung des Kupferoxydes bestimmt; 3) Die Gerbsäuremenge wird durch Ferriacetat und auf volumetrischem Wege ermittelt; 4) Man sucht die Gerbsäure durch eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat zu zerstören (Löwenthal); 5) Die Gerbsäure wird aus ihrer (mit verdünnter Schwefelsäure nicht angesäuerten) Lösung durch Cinchonin, dessen Lösung mit etwas Fuchsin roth gefärbt ist, gefällt (R. Wagner). Leider genügt keine der vorstehenden Bestimmungsmethoden den von der Praxis der Gerberei gemachten Anforderungen völlig, wenn Phlobaphen ein wesentliches Gerbmittel ist.

Die Häute. Obgleich im Allgemeinen die Häute aller Vierfüssler zur Lederbereitung sich eignen, so schliessen doch häufig zu geringe Grösse oder ihr Nutzen als Pelzthiere die Häute vieler Thiere aus. Unter den in der Gerberei angewendeten Häuten nehmen die des Rindviehes den obersten Platz ein, an Festigkeit und Güte stehen ihnen nach die Haut des Pferdes und des Esels. Wie die Praxis gezeigt hat, ist die Festigkeit der Haut nicht allein abhängig von der Art des Thieres, sondern auch von dessen Lebensart, so übertrifft das wilde Rindvieh bei weitem das zahme, und bei letzterem wieder ist die Festigkeit der Haut grösser bei Weidevieh als bei im Stall gefütterten Thieren. Die Dicke der Haut eines bestimmten Thieres ist ausserordentlich wechselnd; in der Mitte des Rückens oder am Kopfe ist sie häufig doppelt so dick als am Bauche. Bei den kleineren Thieren sind die Unterschiede in der Dicke weniger wahrnehmbar, bei den Schafen behauptet man übrigens gefunden zu haben, dass die Qualität und Dicke der Haut in Beziehung zu der Dicke des Vliesses im Augenblick

1) J. 1880. 954; 1882. 524; 1883. 1183; 1884. 1211.

des Schlachtens steht; je dicker und länger seine Wolle, desto dünner und weniger haltbar die Haut, da, wie es scheint, die Theile, welche zur Ernährung und Bildung der Haare dienen, der Ernährung der Haut entgehen.

Das dickste und derbste Leder, besonders als Sohlenleder für das Schuhwerk verwendet, liefern Stier- und Ochsenhäute, welche man im rohen unbearbeiteten Zustande grüne Häute nennt, und theils im frischen, ungetrockneten Zustande aus den nächstliegenden Metzgereien (eine frische Ochsenhaut, so wie sie vom Metzger kommt, wiegt 25 bis 30 Kilogrm., verliert aber beim Austrocknen etwas über die Hälfte an Gewicht), theils im getrockneten Zustande aus entfernten Gegenden bezieht. Letztere sind zum Theil nur getrocknet wie die aus Buenos-Ayres, zum Theil gesalzen und getrocknet, wie die von Bahia und Fernambuk in den Handel gerbrachten, bisweilen auch geräuchert. Ein dünnes, weniger dichtes Leder und von minder feinem Korn als die Stierhäute geben die Kuhhäute, welche zu leichten Sommersohlen gegerbt, unter dem Namen Vacheleder bekannt sind; die stärksten Kuhhäute stammen aus den südamerikanischen Ebenen, sie werden, wie gesagt, zu leichtem Sohlenleder, dann zu Oberleder und dergl. verarbeitet. Die Häute der Kälber sind dünner als die der Kühe, aber dicker als die der meisten anderen Thiere und liefern gegerbt ein sehr zähes, dabei weiches und biegsames Leder (Kalbkid), welches besonders als Oberleder des Schuhwerkes (Schmalleder, Fahlleder), verwendet wird, während die Stierhäute und stärkeren Kuhhäute nur als Sohl- und Pfundleder Verwendung finden. Die Pferdehäute sind dünn und geben ein fast nur zu Sattlerarbeiten benutztes Leder. Die Schaffelle liefern Leder von geringerer Stärke für Buchbinderarbeiten, Waschleder, gefärbtes Leder u. s. w. Die Häute der Lämmer und jungen Ziegen liefern Leder für Handschuhe, die Häute der ausgewachsenen Ziegen das beste Material für Saffian und Maroquin. Hirsch- und Rehhäute, sowie Gemsfelle werden in der Regel sämischgegerbt und als Wildleder verwendet. Schweine liefern ein dünnes, äusserst festes, besonders für Sattelsitze verwendetes Leder. Seehundleder wird seiner grossen Zähigkeit wegen vorzüglich zum Einfassen der Sattlerarbeiten verwendet.

Die einzelnen Arbeiten der Lohgerberei.

Die einzelnen Arbeiten in der Lohgerberei lassen sich auf drei Hauptarbeiten, A. auf das Reinmachen der Haut auf der Fleisch- und auf der Narbenseite, mit anderen Worten auf eine Bloslegung des Coriums; B. auf das eigentliche Gerben, und C. auf eine Zurichtung der lohgaren Häute, um sie in Waare zu verwandeln, zurückführen. Diese drei Hauptarbeiten zerfallen wieder in folgende Operationen:

A. Das Reinmachen der Haut.

1) das Einweichen der Häute,
2) das Reinigen der Fleischseite,
3) das Reinigen der Haarseite,
4) das Schwellen der gereinigten Häute.

B. Das Gerben der Blösse, welches durch Einsetzen in Gruben, oder durch Gerben mit Lohauszug (Lohbrühe), oder nach dem Verfahren der sogenannten Schnellgerberei vor sich geht.

C. Das Zurichten der lohgaren Häute, worunter alle diejenigen Nacharbeiten zu verstehen sind, welche dem Leder ein dichteres Gefüge, eine schönere Narbe, ein besseres Ansehen der Fleischseite, grössere Gleichförmigkeit in der Dicke, grössere Geschmeidigkeit u. dgl. ertheilen sollen.

Das Reinmachen der Haut.

A. Das Reinmachen der Haut. 1) Das Einweichen oder Wässern der Haut bezweckt nicht nur eine gleichförmige Erweichung und Ausstreckung der Haut, so dass man sie beliebig biegen kann, ohne dass Narbenbrüche sich bilden, sondern auch eine Entfernung anhängender Blut- und Fleischtheile auf der Fleisch- oder Aasseite. Bei frischen Häuten genügt schon ein- bis zweitägiges Legen in fliessendes Wasser, oder, wo dieses nicht vorhanden, in Weichbottiche oder Kufen, um Blut und Schmutz zu entfernen; bei getrockneten, namentlich bei gesalzenen und geräucherten Häuten, lässt man dieselben oft 8 bis 10 Tage lang im Wasser liegen, wobei man die Häute der Art befestigt, dass der Strich der Haare der Stromrichtung gerade entgegengeht, um das Wasser möglichst stark auf die Hautoberfläche wirken zu lassen.

Reinigen der Fleischseite.

Ist die Haut genügend erweicht, so schreitet man 2) zum Reinigen der Fleischseite. Zu dem Ende bringt man die Häute mit der Haarseite nach unten auf den Schabebaum, einen halbrunden hölzernen Baum, der mit seinem hinteren Ende auf der Erde ruht, mit dem vorderen auf einem Kreuzholz oder Kreuzfuss. Das Schabeeisen besteht in einem eisernen nach dem Rücken zu etwas gekrümmten Messer mit stumpfer Schneide,

und ist mit zwei hölzernen Handgriffen versehen. Der Arbeiter stellt sich vor den Schabebaum und streicht, indem er das Schabeeisen an den Handhaben mit beiden Händen fasst, die Haut von oben nach unten herab, wobei einerseits das Wasser ausgepresst, anderntheils die Haut gleichmässig gereckt und die anhängenden Fleisch- und Fetttheile und das der Fleischseite anhängende Unterzellgewebe, sowie die das Gewebe der Haut durchsetzenden feinen Gefässe und Nerven weggenommen werden.

Nach dem ersten Ausstreichen bringt man die Häute abermals 24 Stunden lang in das Wasser, streicht sie den nächsten Tag nochmals aus, trägt sie dann wieder einige Stunden ein und wäscht sie aus, worauf man sie über den Schabebaum schlägt und abtropfen lässt. Sie sind dann zum Enthaaren vorbereitet. Zur Beförderung des Enthaarens und der damit im Zusammenhange stehenden Reinigung der Fleischseite werden die Häute zuweilen statt des blossen Aneinanderlegens, Auswaschens und Abtropfens in frischem Wasser gewalkt, was entweder in einer gewöhnlichen Walke oder in einem in die Erde eingelassenen Bottich mittels Holzstampfen geschieht. Man kann durch dies Verfahren die Häute in 2 bis 3 Tagen so weit reinigen, als sonst nach der gewöhnlichen Methode in 8 bis 10 Tagen.

Reinigen der Narbenseite.

3) Das Reinigen der Haar- oder Narbenseite oder das Abhaaren bezweckt die Scheidung der Lederhaut von der auf ihr liegenden Epidermis und den mit letzterer zusammenhängenden Gebilden, namentlich den Haaren. Die Haare sitzen in der gereinigten und geweichten Haut — nicht in dem Corium, sondern nur in einer in das Corium tief hineinragenden Einstülpung der Oberhaut — so fest, dass sie nicht, ohne abzureissen, ausgerauft werden können, das Abrasiren ist nicht anwendbar, weil dabei die Haarwurzeln zurückbleiben, was sich mit dem Ansehen von gutem Leder nicht verträgt.

Die auf der Fleischseite gereinigten und geweichten Häute werden auf verschiedene Weise für die Enthaarung vorbereitet, nämlich a) durch Schwitzen, b) durch Kalken, c) durch Anwendung von Rusma und Schwefelcalciumverbindungen.

a) Bei dicken Häuten, die zu Sohlleder bestimmt sind, wird als vorbereitende Operation zum Enthaaren das Schwitzen angewendet, da das Kalken, weil bei dickem Leder der Kalk nie ganz vollständig entfernt werden kann, das Leder hart und spröde machen würde. Das Schwitzen besteht in einer durch beginnende Fäulniss eingeleiteten Zersetzung der feuchten Haut, welche man jedoch auf die Auflockerung der Epidermis und Haarsäcke, sowie auf eine theilweise Fäulniss der noch in der Haut zurückgebliebenen fremdartigen Stoffe beschränken muss. Die Häute werden der Länge nach, mit der Fleischseite nach innen, zusammengelegt, nachdem man sie auf der Fleischseite mit Kochsalz eingerieben oder mit etwas Holzessig getränkt hat, und dann in einem an einem mässig warmen Orte befindlichen Kasten, dem Schwitzkasten, der mit einem Deckel verschlossen werden kann, übereinander geschichtet. Nach kurzer Zeit ist eine Steigerung der Temperatur und ein Geruch nach Ammoniakkörpern wahrzunehmen, welchem sehr bald die Erscheinungen der Fäulniss folgen. Sobald letztere sich kundgeben, werden diejenigen Häute, deren Haare leicht ausgerauft werden können, sofort auf dem Schabebaume enthaart. Bei fabrikmässigem Betriebe wendet man anstatt der Schwitzkasten zweckmässig eine grosse, dicht verschliessbare Kammer an, deren Temperatur entweder mittels direktem Feuer oder frei einströmenden Wasserdämpfen oder durch Wasserheizung auf 30 bis 50° erhalten wird. Um aller nachtheiligen Einwirkung auf das Corium vorzubeugen, wendet man häufig auch das kalte Schwitzverfahren an, bei welchem man die Häute in ausgemauerte oder mit Cement überkleidete Gruben bringt, auf deren Boden ein hölzerner Kanal den Abfluss des Wassers, sowie das Eindringen von Luft gestattet. Die Temperatur der Grube ist auf 6 bis 12° zu halten. Unter dem Dache circulirt in einer im Viereck herumgeführten Leitung kaltes Wasser, zugleich tropft ein Theil dieses Wassers unaufhörlich durch die Grube nieder, deren Atmosphäre mit Feuchtigkeit gesättigt bleibt. Nach 6 bis 12 Tagen tritt, ohne dass eine Spur von Fäulniss bemerkbar wäre, Auflockerung der Haare ein.

b) Bei leichteren, nicht für Sohlleder bestimmten Häuten wendet man gewöhnlich das Kalken an. Die Behandlung der Haut mit Kalkmilch ist nicht nur eine vorbereitende Operation für das Enthaaren, sondern es wird auch das in der Haut enthaltene Fett verseift und in Kalkseife übergeführt, welche im Wasser zwar unauflöslich ist, aber durch die nachfolgende, theils mechanische, theils chemische Behandlung gleichfalls beseitigt wird. Die Kalkgruben, in welchen das Kalken der Häute vorgenommen wird, sind in den Boden eingelassene Bottiche, welche bis auf Dreiviertel ihrer Höhe mit Kalkmilch angefüllt werden. In diese Bottiche werden die Häute eingestossen, so dass sie unter der Flüssigkeit liegen. In der Regel wendet man drei oder fünf Kalkgruben an, von denen die eine immer grössere Mengen von Kalk enthält als die

andere. Die Kalkmilch muss in den Gruben öfter umgerührt und die Häute täglich zweimal herausgenommen und neu eingeschlagen werden. Die Häute bedürfen zur Gare eines 3 bis 4wöchentlichen Verweilens in den Kalkgruben. Nach Eitner wird der Kalk vortheilhaft durch Schwefelnatrium ersetzt.

c) Sehr dünne Häute kleiner Thiere vertragen weder das Schwitzen noch das Kalken; man pflegt sie daher mit sogenanntem Rusma, einer salbenartigen Mischung aus 1 Th. Operment (Schwefelarsen) mit 2 bis 3 Th. gelöschtem Kalk zu bestreichen, welches die Haare so erweicht, dass sie nach kurzer Zeit mit einem Schabmesser entfernt werden können. Böttger hat gezeigt, dass das Calciumsulfhydrat das Rusma in jeder Hinsicht ersetzt und in der Gerberei zum Enthaaren der Häute alle Beachtung verdient. Der Kalk, welcher zur Reinigung des Steinkohlengases gedient hat und viel Calciumsulfhydrat neben etwas Cyancalcium enthält, der sogenannte Gaskalk, hat in neuerer Zeit mehrfach, selbst bei stärkeren Fellen, zum Enthaaren Anwendung gefunden und zwar mit dem günstigsten Erfolge, indem das Leder fester, zäher, eleganter erscheint und mehr Gerbstoff aufnimmt; besser ist das erwähnte Schwefelnatrium.

Abpälen. Sobald die Häute auf die eine oder die andere Weise zum Enthaaren genügend vorbereitet sind, wäscht man sie aus und legt sie, einige übereinander, auf den Schabebaum, die Haarseite nach oben und den Strich der Haare aufwärts, sodass der Arbeiter mit dem stumpfen Schabemesser nach abwärts den Haaren entgegenarbeitet und letztere von der Narbe abstösst, eine Arbeit, die man das Abpälen nennt. Falls die Haare noch zu fest sitzen sollten, wie es bei trockenen schweren Häuten nicht selten vorkommt, so streut der Arbeiter feinen Sand in die Haare ein, worauf das Messer besser angreift. Die bei schweren Häuten nach dem Enthaaren noch festsitzenden Grundhaare werden mittels eines gewöhnlichen grossen und scharfen Messers, des Putzmessers, abgeputzt. Nach beendigtem Abpälen werden die Häute von Neuem gewässert, mit der Narbenseite abwärts auf einen breiten Schabebaum geschlagen und auf der Fleischseite mit dem Scheer- oder Finneisen, einem grossen, geraden, scharfen Messer mit Griffen an beiden Enden bearbeitet, indem man das Messer flach gegen die Haut andrückt und dadurch sorgfältigst alles noch anhängende Fleisch u. dgl. abschneidet, ohne die Haut zu verletzen. — Durch das Enthaaren und Scheeren verliert eine trockene Haut durchschnittlich 10 bis 12 Proc. am Gewichte.

Schwellen der Häute. 4) Das Schwellen oder Treiben der gereinigten Häute. Theils um den von dem Kalken her in der Haut in Gestalt von Calciumcarbonat oder in Form von Calciumseife oder Calciumalbuminat zurückgebliebenen Kalk zu entfernen, theils auch die eigentliche Hautfaser auf endosmotischem oder dialytischem Wege aufzuschwellen und sie für das Eindringen der gerbstoffhaltigen Flüssigkeit geeignet zu machen, pflegt man nach Vollendung der vorbereitenden Reinigungsarbeiten die Häute in der Schwellbeize zu behandeln, welche man durch saure Gährung von Gerstenschrot oder Weizenkleie bereitet, deren wesentlich wirksame Bestandtheile, nach einer Untersuchung von Freundt (1871), wesentlich Milchsäure, ausserdem kleine Mengen von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure sind. Propionsäure scheint sich hierbei nicht zu bilden. Werden die gereinigten Häute, nun Blössen genannt, mit dieser Flüssigkeit behandelt, so lösen die Säuren den Kalk aus der Calciumseife auf unter Abscheidung der Fettsäuren, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln; die in Wasser löslichen Kalksalze werden durch das nachfolgende Auswaschen vollständig entfernt. Während des Schwellens nimmt die Dicke der Haut um das Doppelte zu, theils indem die Flüssigkeit der Schwellbeize in die Haut eindringt und letztere auflockert, zum Theil aber auch dadurch, dass in den Poren der Haut, sei es in Folge von Zersetzung von Calciumcarbonat durch die Gährungssäuren, sei es in Folge von Buttersäuregährung oder einer anderen Gährung, die sich in der Haut fortsetzt, sich Gasarten entwickeln; dabei wird die Haut durchscheinend und gelblich. Diejenigen Häute, welche nicht durch Kalken, sondern durch Schwitzen vorbereitet wurden, bedürfen zum Schwellen keiner sauren Schwellbeize, sondern erlangen die nöthige Schwellung durch Wasser, obgleich die saure Schwellung, weil sie rascher und gleichmässiger vor sich geht, unter allen Umständen vorgezogen zu werden verdient.

Behufs der Umgehung des zu starken Schwellens der für Sohlenleder bestimmten Häute, fügt man der Schwellbeize sofort etwas Lohe oder Lohbrühe zu oder schwellt sie auch nur in der sogenannten rothen Beize, worunter man alte, sauer gewordene Lohbrühe versteht, welche,

dem Geruch und Geschmack nach zu urtheilen, grosse Mengen Milchsäure und Buttersäure enthält. Die Blössen werden zuerst in stark mit Wasser verdünnte, hierauf in concentrirtere rothe Beize gebracht. Nach Ablauf von 12 bis 14 Tagen ist das Schwellen in hinreichender Weise vor sich gegangen. Anstatt der Schwellbeize, in welcher organische Säuren (Milchsäure, Propionsäure) wirksam sind, ist verdünnte Schwefelsäure (1 : 1500) zum Schwellen empfohlen worden; die Erfahrung hat aber gelehrt, dass hierdurch zwar eine beschleunigte Wirkung der Haut ermöglicht wird, jedoch nur auf Kosten der Güte des Leders. Auch die an phosphorsauren Salzen und an Harnsäure reichen Excremente von Hunden, Tauben u. dgl. finden zum Schwellen Anwendung, indem diese Auswürfe in Wasser aufgeweicht und die Blössen darin bearbeitet werden.

Das Gerben. B. Das Gerben der geschwellten Blösse. Durch die vorbereitenden Arbeiten des Reinigens, Kalkens und Schwitzens oder Schwellens ist die eigentliche Lederhaut nun so weit entblösst und aufgelockert, dass sie von der Gerbstofflösung gehörig durchdrungen werden kann und die Sättigung der Faser des Coriums mit Gerbstoff möglichst vollständig erfolgt. Man nimmt in der Praxis an, dass eine trockene Haut bei ihrer Ueberführung in Leder ihr Gewicht um ungefähr ein Dritttheil vermehrt, folglich ebensoviel an Gerbstoff aufnimmt. Durch die Arbeiten Böttinger's ist es wahrscheinlich, dass neben der Gerbsäure das Phlobaphen (Eichenroth) in dem Lohgerbeprocess eine Hauptrolle spielt, ja man kann sogar sagen, dass das Phlobaphen das eigentlich gerbende Princip ist und dass die Gerbsäure das in Wasser unlösliche Phlobaphen in Lösung bringe und so dessen Einverleibung in die Haut, in welcher es sich absetzt, dieselbe in Leder verwandelnd, vermittelt.

Die Sättigung der Hautfaser mit Gerbstoff wird bewirkt, 1) indem man die Häute abwechselnd mit Lohe schichtet, was man das Einsetzen in Gruben nennt, oder 2) indem man sie zuerst in verdünnte, dann in concentrirte Lohauszüge eintaucht (Gerben in Lohbrühe).

Gerben in Gruben. 1) Das Einsetzen in Gruben findet gegenwärtig meistens nur noch bei zu Sohlen bestimmten Häuten statt. Die hierzu dienenden Loh- oder Versetzgruben sind in den Boden versenkte, wasserdichte Kasten von Eichen- oder Fichtenholz, statt welcher auch runde Bottiche zuweilen Anwendung finden. Nicht selten benutzt man auch ausgemauerte, mit Portlandcement überkleidete Gruben, deren Anwendung, namentlich im Anfang, grosse Behutsamkeit erheischt, weil der Kalk des Mörtels auf den Gerbstoff zerstörend einwirkt. Zuweilen bestehen die Gruben auch aus Schiefer oder Sandsteinplatten. Eine Grube fasst 50 bis 60 Sohlhäute. Den Boden der Grube belegt man einige Centim. dick mit ausgelaugter Lohe, gibt eine 3 Centim. dicke Schicht von frischer Lohe darauf, breitet darüber die Haut mit der Narbenseite nach unten aus, streut wieder 3 Centim. dicke Lohe darauf, dann eine zweite Haut und schichtet in dieser Weise den Kasten voll. Auf die dicksten Stellen der Haut legt man auch die dicksten Schichten der Lohe, füllt alle leer bleibenden Ecken mit alter Lohe, bedeckt $^1/_3$ Meter hoch mit derselben (der sogenannte Hut) und dann mit einem gut schliessenden Deckel, nachdem man so viel Wasser eingepumpt hat, dass es etwas über der obersten Haut steht. In diesem Zustande überlässt man die Grube sich selbst. Wurde anstatt eines Theiles der Lohe Knoppernmehl angewendet, so nimmt man nur ungefähr die Hälfte der Eichenlohe.

Auf diesen ersten Satz bleiben die Häute etwa 8 bis 10 Wochen; wenn Knoppern beigemengt, so vollendet sich die Aufnahme des Gerbstoffes schneller. Noch bevor aller Gerbstoff der Flüssigkeit entzogen ist und ehe sich in derselben zu grosse Mengen flüchtige und riechende Säuren gebildet haben, müssen die Häute herausgenommen und in einen zweiten Kasten (dem zweiten Satze) mit frischer Lohe so geschichtet werden, dass die früher oben liegenden nach unten zu liegen kommen. In diesem zweiten Satze bleiben die Häute 3 bis 4 Monate; sie sollen hier bis auf den Kern gelohet, d. h. mit dem Gerbstoff bis in das Innerste durchdrungen sein. Hierauf kommen die Häute 4 bis 5 Monate lang in einen ähnlichen, noch geringere Mengen von Lohe enthaltenen dritten Satz, und bei sehr starken Häuten (namentlich Wildhäuten) muss bisweilen noch ein vierter und fünfter Satz gemacht werden, so dass sie bis zu zwei Jahren und

länger noch in der Lohgrube behandelt werden. Die Menge der Eichenlohe, die zum vollständigen Gerben der Haut erforderlich ist, richtet sich nach ihrer Qualität; nach den Erfahrungen der Gerber rechnet man das vier- bis sechsfache Gewicht der trockenen Haut, von welcher Menge, das Gewicht der Rohhaut zu 20 Kilogrm. angenommen, auf den ersten Satz 40, auf den zweiten 35, auf den dritten 30, zusammen 105 Kilogrm. Lohe kommen.

Die lohgare Haut wiegt nach dem Trocknen ungefähr 25 Kilogrm.[1]). Die Gare der Haut gibt sich dadurch zu erkennen, dass sich beim Durchschneiden mit einem scharfen Messer eine gleichförmige, von fleischigen oder hornartigen Streifen freie Schnittfläche zeigt. Bei langsamem Biegen darf die Narbe nicht platzen oder brechen, das Leder nicht narbenbrüchig sein.

Gerben in der Lohbrühe. 2) Das Gerben in der Lohbrühe findet fast nur bei schwächeren Häuten statt. Die zu diesem Zweck angegebenen und üblichen Methoden sind sehr verschieden, kommen jedoch im Wesentlichen darin überein, dass namentlich auf gleichmässiges Schwellen der Häute gesehen werden muss, damit die Gerbstofflösung leicht eindringen kann, dass mit sehr verdünnten Lösungen begonnen wird, damit keine oberflächliche Gerbung die spätere Einwirkung auf den inneren Hauttheil erschwere, dass man oft umrühre, damit stets frische Gerbbrühe mit den Häuten in Berührung kommt, und dass man durch Herausnehmen und Abtropfenlassen der bereits theilweise erschöpften Flüssigkeit, durch Auspressen oder durch Walken das Eindringen neuer Flüssigkeit befördert, und dadurch viel Zeit gewinnt im Vergleich mit der sonst nur auf dem Wege der Endosmose stattfindenden Durchdringung der Haut mit Gerbstoff. Die Gerbebrühe wird durch Extraktion der Gerbematerialien mit Wasser auf kaltem Wege bereitet. Leichtere Häute bedürfen zum Gerben in der Lohbrühe 7 bis 8, schwerere 11 bis 13 Wochen zur Gare.

Zurichten der Häute. C. Das Zurichten der lohgaren Häute. Nach dem Ausgerben der Häute in der Grube oder in der Brühe werden die Leder, um Handelswaare zu sein, noch dem sogenannten Zurichten unterworfen, eine Arbeit, welche in Deutschland von dem Gerber selbst vorgenommen, in Frankreich dagegen von dem Zurichter *(corroyeur)* besorgt wird. Die einzelnen Operationen des Zurichtens und ihre Aufeinanderfolge ist nicht bei allen Ledersorten gleich, sondern richtet sich nach der Art und Bestimmung des Leders. Am einfachsten ist die Zurichtung des Sohlenleders, da dieses bei seiner Verarbeitung von Seite des Schuhmachers seine natürliche Oberfläche verliert und auch die Geschmeidigkeit nicht in Betracht kommt, so sind alle Arbeiten, die sich auf diese beiden Punkte beziehen, überflüssig. Bei dem Sohlenleder handelt es sich hauptsächlich um Dichte des Gefüges, um die erforderliche kernige Beschaffenheit, die dem Leder Schutz gegen die Abnutzung durch Reibung gewährt. Sowie das Sohlenleder die Gruben oder die Bottiche verlässt, hat es noch nicht die erforderliche Dichte, um beim Gebrauch nicht nachzugeben und seine Dimensionen zu verändern.

Sohlleder. Das Zurichten des Sohlleders hat mithin hauptsächlich die Bestimmung, dem Leder auf mechanichem Wege, namentlich durch Hämmern diejenige Dichte zu geben, welche es ausserdem bei seiner Benutzung als Sohle annehmen würde.

Sobald die Häute der Grube entnommen worden sind, wird die anhängende Lohe abgekehrt, worauf sie an einem schattigen Orte getrocknet werden. Wenn sie beinahe trocken sind, werden sie über einen ebenen und glatten Stein ausgebreitet und mit hölzernen oder auch eisernen Hämmern geschlagen. In grösseren Gerbereien wendet man zum Hämmern grosse, durch Dampf

1) Im Allgemeinen verwenden die deutschen Gerber auf 1 Th. Sohlleder 5 Th., zu Schmalleder 3,6 Th., zu Kalbleder 3,4, zu Zeugleder 3 Th. Eichenrinde. 100 Kilogrm. Eichenrinde kosten 10 bis 16 Mark. Die deutsche Lederindustrie bedarf ungefähr 425 000 Tonnen Lohe, von denen die heimischen Schälwaldungen etwa den vierten Theil aufzubringen im Stande sind, während der Rest vom Auslande bezogen werden muss.

oder Wasser bewegte Schwanzhämmer an. Seit etwa 30 Jahren bedient man sich auch vielfach der Maschinen zum Lederklopfen.

Schmalleder. Die Zurichtung des Schmal- oder Fahlleders (hauptsächlich für Schuhmacher- und Sattlerzwecke) ist umständlicher als die des Sohlenleders und je nach der Bestimmung des Leders eine verschiedene. Die erste mechanische Operation, welcher die genannten Lederarten in der Regel unterworfen werden, ist das sogenannte Falzen (Ausschlichten, Dolliren), welches das Entfernen der rauhen überflüssigen Fasern, Knoten und Schorfen der Fleischseite, um der gegerbten Haut nicht nur eine durchaus gleichmässige Dicke, sondern auch die für die verschiedenen Anwendungen erforderliche Geschmeidigkeit zu geben, zum Zwecke hat. Die in Rede stehende Arbeit wird mit einem scharfen zweischneidigen Messer, dem Falz- und Dollirmesser, verrichtet, indem man die zu bearbeitende Haut auf dem Falzblock, welcher dieselbe Form hat wie der Schabebock, mit der Narbenseite nach unten legt und mit dem Falzmesser schabt. Bei der Zurichtung von Ziegen-, Lamm- und Schafleder für Handschuhmacher, Portefeuillearbeiter u. dergl. wird das zu falzende Fell auf eine polirte Marmorplatte aufgespannt und jede unebene, rauhe und vorstehende Stelle der Haut durch das flach aufgelegte, etwas bogenförmig über die Fläche geführte Falzmesser hinweggenommen.

Schlichten. Den nämlichen Zweck wie das Falzen verfolgt das Schlichten und findet besonders dann Anwendung, wenn stärkere Schichten Leder wegzunehmen sind, wie es hauptsächlich bei dem für Schuhmacherarbeiten bestimmten Kalbleder vorkommt. Die gegerbte Haut wird nach dem Trocknen auf einen Rahmen, den Schlichtrahmen, aufgehängt, in der Weise, dass nur das eine Ende eingeklemmt ist, das andere dagegen vom Arbeiter mit einer Zange gepackt und dadurch angespannt wird. Den angespannten Theil schlichtet oder beschneidet er nun mit dem Schlichtmonde, einer eisernen, verstählten, etwas concaven und scharf geschliffenen Scheibe, etwa 18 bis 30 Centimeter im Durchmesser und in der Mitte mit einem mit Leder eingefassten Loch versehen, in welches der Arbeiter die Hand steckt und nun mit der convexen Schneide das Leder auf der Fleischseite hinwegnimmt. Zur besseren Bezeichnung der Stellen, die hinweggenommen werden sollen und damit die Schneide des Schlichtmondes besser eingreift, bestreicht man vor dem Schlichten die Fleischseite mit Kreide.

Krispeln. In Folge des Trocknens des Leders kleben die Fasern der Haut etwas aneinander und die Narbe wird flach, glatt und ungleich. Um nun die Narbe des Leders zu heben und dem Leder selbst ein gleichmässiges und gefälliges Ansehen zu geben, wendet man die Operation des Krispelns an. Das hierzu angewendete Werkzeug, das Krispelholz, ist von hartem Holze, ungefähr 30 Centimeter lang und 10 bis 12 Centimeter breit, auf der oberen Seite flach und eben, aber unten der Länge nach gewölbt, sodass es in der Mitte am dicksten ist. Die untere Seite ist der Quere mit parallelen Kerben versehen, welche von Zeit zu Zeit mit Hülfe einer Feile wieder zugeschärft werden. Oben ist an das Krispelholz ein Lederriemen befestigt, durch welchen der Arbeiter die Hand steckt. Das zu krispelnde Leder wird auf eine Tafel gelegt, am Tischrande mit eisernen Klammern befestigt, die Hautstelle, welche eben gekrispelt werden soll, wird umgebogen, das Krispelholz auf die Biegung oder Falte gesetzt und mit dem Leder, auf welchem sie liegt, hin- und herbewegt, sodass die Falte ebenfalls hin- und hergeht, wodurch die natürliche Hautnarbe gleichförmig zum Vorschein kommt. Der Vorgang zum Krispeln ist derselbe, als wenn man bei einem trockenen Stück Leder, dessen Narbenseite oben liegt, eine Ecke desselben über die Narbenseite aufschlägt; die flache Hand über die Falte legt und mit der Hand die Falte hin- und herrollt, wodurch sich die Narbe hebt und in ihrer natürlichen Beschaffenheit zum Vorschein kommt.

Solche Ledersorten, welche wie die zu den Krempeln und Cylindern dienenden keine Narbe zu besitzen brauchen, sondern glatt sein müssen, werden nach dem Falzen genetzt, mit einem Messer (dem Aussetzer) glatt gestrichen und dann wiederholt auf beiden Seiten mit Bimsstein abgeschliffen. Man nennt diese Arbeit das Ponciren oder Bimsen. Leder, welche nach dem Krispeln noch mehr Glanz erhalten sollen, wie in der Regel die gefärbten Leder, werden noch pantoffelt, d. h. es wird das mit der Narbenseite nach oben auf einer Tafel liegende Leder mit dem Pantoffelholz gerieben, nämlich ebenso behandelt wie mit dem Krispelholz. Das Pantoffelholz hat mit dem Krispelholze viel Aehnlichkeit, nur ist ersteres auf der unteren Seite statt mit Narben versehen, mit Korkholz (Pantoffelholz) belegt, welches auf der Aussenseite gut geglättet ist. Das Pantoffeln gibt nicht nur der Narbe Glanz, sondert verleiht auch der Aasseite ein zartes, sammetartiges Ansehen. Wo noch grössere Glätte verlangt wird, wie bei dem gelben lohgaren zu Sattlerarbeit bestimmten Leder (Blankleder), wird das Leder nach dem Krispeln und Pantoffeln auf eine Tafel gelegt und mit der Plattstosskugel die Narbe platt gestossen. Die Plattstosskugel besteht in einer vierkantigen Platte aus Eisen, die auf der unteren Fläche ihrer Länge nach gekerbt und oben mit einem hölzernen Handgriffe versehen ist. Nach dem Plattstossen wird das Leder auf der Narbenseite noch mit der Blankstosskugel

oder dem Blankstosscylinder glatt und blank gerieben. Letzterer besteht aus einer Glaswalze von 0,3 Meter Länge und 10 Centimeter Dicke (ehedem ward statt des Cylinders eine mit Handhabe versehene Kugel von grünem Glase angewendet), womit das Leder auf dem Blankstossblocke, welcher mit dem Falzblock übereinstimmt, geglättet wird. Häufig wird auch das Sattelleder gepresst, um seine Narbe dem des Schweineleders ähnlich zu machen, welches weniger häufig zum Gerben kommt. Diese künstliche Narbe gibt man mit Hülfe von Walzen, deren Oberfläche stumpfe Erhöhungen haben, durch welche sich entsprechende Grübchen in das Leder eindrücken. Um das Leder gleichmässig auszudehnen und um Falten und andere Unebenheiten, die sich durch ungleiches Zusammenziehen beim Trocknen gebildet haben, fortzuschaffen, werden die Leder benetzt und auf einer Tafel ausgestrichen oder ausgesetzt. Das Ausstreichen geschieht mit einer stumpfen Streichklinge (Aussetzer, Ausstreicher), die mit einer hölzernen Handhabe versehen ist und senkrecht auf das auf der Tafel liegende Leder aufgesetzt wird. Die Klinge ist von Eisen oder von Messing oder (bei dünnem Leder) von Horn; und für starkes Leder mit stumpfen Zähnen versehen.

Einfetten. Die letzten Zurichtearbeiten bestehen, wenn es sich um Schmal- und Oberleder handelt, bei denen eine gewisse Geschmeidigkeit ein Haupterforderniss ist, in dem Einfetten, Einlassen, Schmieren oder Tränken des Leders, wozu früher Fischthran oder ein Gemenge von Fischthran mit Talg, gegenwärtig aber sogenanntes Gerberfett oder Dégras verwendet wird.

Das Einfetten muss im nassen Zustande der Haut geschehen und ist gewöhnlich die Operation, welche mit den ausgegerbten Häuten vorgenommen wird. Beim Aussetzen der eingefetteten oder geschmierten Häute an die Luft und in geheizte Räume wird das Fett von der Haut gebunden und verschwindet für die Wahrnehmung vollständig. Das gefettete Schmal- und Fahlleder hat daher eine doppelte Gerbung durchgemacht und ist daher zugleich loh- und fettgar. Es ist daher streng genommen nicht richtig, wenn man das Schmieren der lohgaren Häute nur als blosse Appretur betrachtet, es ist vielmehr ein wahrer zweiter Gerbeprocess.

Die für Schuhe und Stiefel bestimmten Leder pflegt man auf der Fleischseite schwarz zu färben, indem man dieselben mit frischer angefeuchteter Lohe abreibt und mit Eisenbrühe, welcher etwas Kupfervitriol zugesetzt ist, mit einem Schwamm oder mit einer Bürste bestreicht, hierauf auszieht, dann krispelt, schlichtet, pantoffelt und nochmals mit einem Teig, aus Thran, Talg, Kienruss, etwas gelbem Wachs, Seife und Eisenvitriol bestehend, einreibt. Diese Schwärze füllt die Poren und schützt gegen die nachtheilige Einwirkung der Stiefelwichse, welche in der Regel mit Säure versetzt ist, liefert auch beim Putzen ein schöneres Schwarz, als bei dem auf der Narbenseite geschwärzten Kalbleder. Zuletzt überzieht man das Leder noch mit einer Mischung aus Talg und etwas Leimlösung, glättet das Leder mit einem convexen Stück glatten Glases und überzieht es mit dünnem Leimwasser. Zum Erhalten der Geschmeidigkeit des Leders bedient man sich häufig mit Vortheil eines Lederöles, welches ein Gemisch ist von Oelsäureäther mit Thran.

Juchten. Unter Juften oder Juchten versteht man ein durch seine Geschmeidigkeit, Festigkeit, Wasserdichte, sowie durch einen eigenthümlichen Geruch sich auszeichnendes, meist roth oder schwarz gefärbtes Leder, welches bisher fast ausschliesslich in Russland jetzt aber auch in Deutschland verfertigt wird. Der Name Juften stammt von dem russischen Worte Jufti ab, welches ein Paar bedeutet, und scheint für die Juftenleder hauptsächlich daher abgeleitet zu sein, weil die Felle beim Gerben paarweise zusammengenäht werden (J. 1877. 994).

Man nimmt dazu gewöhnlich Häute von zwei- bis dreijährigen Rindern, doch bedient man sich auch der Rosshäute, der Kalb- und Ziegenfelle. Die bei der Fabrikation des Juchtenleders vorkommenden Operationen sind: 1) Das Reinigen der Häute wird wie gewöhnlich und das Enthaaren mittels Kalk ausgeführt; 2) das Schwellen verrichtet man entweder mit Sauerwasser aus Gerstenschrot, mit ausgegerbter und sauer gewordener Lohbrühe oder mit Kaschka (mit Wasser zu einem dünnen Brei zerriebenen Hundekoth[1]); 3) das Gerben der Juchten geschieht

1) Nach den Versuchen von Bender soll der Hundekoth durch Peruguano ersetzt werden können.

nicht mit Eichenrinde, sondern mit der Rinde mehrerer Weidenarten, auch mit Birken- und Fichtenrinde oder auch mit allen drei Arten von Rinden. Man beginnt das Gerben damit, dass man die Blössen einige Tage in erschöpfter Gerbebrühe liegen lässt, worauf man sie mit dem zerkleinerten Gerbematerial in Gruben mit Wasser schichtet oder auch in einen warm bereiteten Auszug der Rinden legt. Die Dauer des Gerbens beträgt 5 bis 6 Wochen. 4) Die garen Häute werden aufgeschlagen, auf dem Schabebock aufgestrichen und mässig getrocknet, worauf sie mit Birkenöl (Deggut, Cachert) getränkt werden. Dieses Oel gewinnt man in Russland durch Theerschweelereien aus der weissen Birkenrinde (nach einigen Angaben aus der korkigen Rinde im Frühjahre, meist mit Zusatz von Birkenzweigen mit Knospen), es enthält die gewöhnlichen Produkte der trockenen Destillation des Holzes — Kreosot, Phenol (Birkenphenol nach Louginine) und Paraffin. — Mit diesem Oel werden die auf einer Tafel mit der Fleischseite nach oben ausgebreiteten Häute mit Lappen eingerieben und dieses so lange fortgesetzt, bis die Haut vollständig mit dem Oel getränkt ist. Hierauf werden die Häute so lange gereckt, bis sie geschmeidig geworden sind. Die Häute werden hierauf auf der Narbenseite mit Alaunlösung bestrichen und nach dem Trocknen mit einer gekerbten Walze überfahren, um auf der Oberfläche ein beliebiges Korn zu bilden. Nunmehr werden die Häute getrocknet und dann gefärbt, indem man zwei Häute mit der Narbenseite übereinander legt, an den Kanten zusammennäht, so dass ein Sack daraus gebildet wird, in welchen man die Farbenbrühe giesst. Zur rothen Farbe bedient man sich einer mit Kalkwasser bereiteten Abkochung von rothem Sandelholz und Fernambukholz, zu welcher man etwas Potasche oder Soda gesetzt hat. Nach neueren Nachrichten soll man gegenwärtig nicht mehr die rothe Farbebrühe in die zusammengenäheten Häute giessen, sondern damit mit Hülfe einer Bürste die Häute 5 bis 6 Mal bestreichen. In neuerer Zeit wendet man als Farbe das sogenannte Juchtenroth (z. B. aus der Berliner Anilinfabrik) mit bestem Erfolge an. Die noch etwas feuchten Felle werden dann aufeinander gelegt, damit sie gleichmässig anziehen, hierauf auf der Fleischseite gefalzt, geschlichtet, gekrispelt und pantoffelt, auf der Narbenseite noch mit Thran und Birkenöl getränkt und mit Flanell abgerieben. Man verwendet bekanntlich das Juchtenleder zum Einbinden von Büchern öffentlicher Bibliotheken, wo es in Folge der riechenden Bestandtheile des Birkenöles, womit das Juchtenleder getränkt ist, die Insecten und Würmer vertreibt, zu Stiefeln, Sattler- und Riemerarbeiten; ferner in der Portefeuillefabrikation. Der beste Juchten und einzig für feine Lederwaare verwendbare ist der von Savin in St. Petersburg. Man unterscheidet den sogenannten Malia-, gefalzten, glatten und Werhock-Juchten. Dies sind die von Ledergalanterie-Arbeitern verwendeten Sorten. Malia-Juchten ist spitzig (im verschobenen Rechteck) carrirt und wird in Wien zu minder feinen Arbeiten meist geglättet verwendet. Gefalzter Juchten ist gewöhnlich im Quadrat carrirt; derselbe ist, da er durch das Wegfallen überflüssig dicker Theile leichter geworden, ziemlich theuer, und wird für feine Waare geglättet oder im Naturzustande verwendet. Der in Russland glatt gearbeitet Juchten wird von den Wiener Lederarbeitern durch Befeuchten und Walken noch glätter und glänzender gemacht und gibt eine sehr feine Sorte ab, die in letzter Zeit für sogenannte weiche Waare sehr modern geworden ist. Dieser ist von den drei Gattungen der theuerste, und existirt wie alle übrigen in verschiedener Grösse und Stärke. Werhock-Juchten wird nach dem Werhock, einem russischen Flächenmaasse, benannt und berechnet; ein Fell hat 25 bis 45 Werhocks. Er wird selten geglättet und meist für grössere Kassetten und für Täschnerwaaren im Naturzustande verwendet. Der Werhock-Juchten hat sehr schöne, spitzcarrirte Narben von besonderer Reinheit.

Saffian. Mit dem Namen Saffian, Maroquin oder türkisches Leder wird ein aus Bock- oder Ziegenfellen bereitetes, sehr feines und weiches, gefärbtes (nicht lackirtes) Leder bezeichnet. Man unterscheidet die ächten Saffiane (Maroquins) aus Ziegenfellen bereitet, die unächten Saffiane aus Schaffellen erhalten, gespaltene Schafleder und dünn ausgearbeitete Kalbleder für Buchbinder- und Portefeuillearbeiten.

Die Fabrikation der Saffiane gilt für eine arabische Erfindung und noch gegenwärtig werden im Norden Afrika's, besonders in Marokko, in der Türkei und in Persien beträchtliche Mengen davon angefertigt, welche noch bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts, um welche Zeit der Saffian in Europa erst Eingang fand, nach Europa kamen. Für die Fabrikation von schönem Saffian ist eine sorgfältige Behandlung bei den Vorarbeiten unerlässlich. Die Felle werden durch Aetzkalk enthaart und müssen durch umsichtiges Beizen und Schwellen von allem Kalk befreit werden. Zum Gerben selbst wählt man nur solche Gerbematerialien, die wenig färbende Bestandtheile haben, wie den Sumach. Die Operation des Gerbens geschieht in verschiedener Weise. Nach der im Orient üblichen Methode werden die Blössen in Form von Säcken zusammengenäht und dann mit einer Flüssigkeit angefüllt, welche aus einem Gemenge

von kaltem Wasser und Sumachpulver besteht. Die Gerbebrühe durchdringt die zu Säcken ausgespannten Felle so rasch, dass in einem Zeitraum von drei Tagen die Gerbung derselben vollendet ist. Die nämliche Gerbemethode wird auch hin und wieder in Deutschland, seltener in Frankreich, allgemein aber in England bei Saffianen, ungespaltenen Schafledern und bei Kalbfellen in Anwendung gebracht. — Nach einem anderen Gerbeverfahren, welches hier und da in Deutschland, allgemein aber in Frankreich in Gebrauch ist, so auch in England für gespaltene Schafleder, bringt man die Blössen unter anhaltender Bewegung in passende Bottiche, welche das Gemisch von Wasser und Sumach enthalten; dieses Verfahren erfordert ungefähr acht Tage Zeit zu vollständiger Umwandlung der Blösse in Leder. Der Orient und die mit ihm oben namhaft gemachten Staaten verarbeiten die rohen Ziegen- und Schaffelle nur so weit, bis sie gegerbt und getrocknet sind; selten nur werden sie dort gefärbt und zugerichtet. In diesem Zustande mit dem Namen Meschinleder (gleichbedeutend mit dem französischen *cuir en croutes*) bezeichnet, gehen sie nach Wien und über Leipzig, um von deutschen Fabrikanten mit Farbe versehen, geglänzt und appretirt zu werden.

Appretur des Saffians.

Das Zurichten der für Saffian bestimmten Leder besteht zunächst in dem Färben derselben, worauf sie die letzte Appretur erhalten. Das Färben geschieht entweder aus dem Troge (bei ächten Saffianen) oder mit Hülfe der Bürste (bei unächten Saffianen). Das Färben aus dem Troge geschieht in schmalen Trögen, in welchen man aus einem grösseren Behälter nur so viel Farbe von etwa 60° Temperatur gibt, als zur Färbung eines Felles erforderlich ist. Die gegerbten Felle werden mit der Aasseite nach innen der Länge nach zusammengelegt. Der Arbeiter nimmt ein Fell an dem zusammengelegten Rande und bewegt es in der Farbenbrühe, bis dieselbe fast absorbirt ist. Hierauf versieht er den Trog von Neuem mit Farbe und verfährt ebenso mit einem zweiten Fell und so fort. So wie die Felle das Bad passirt haben, werden sie ausgebreitet und 2 bis 4 Dutzend derselben über einander gelegt. Hierauf wendet man die Lage Felle um, so dass das erste wieder nach oben kommt, und gibt dann von diesem an nach der Reihe das zweite Bad und hierauf das dritte Bad. Dann werden die Felle geöffnet oder ausgebreitet, in reinem Wasser ausgewaschen und dann weiter appretirt. Unächte Saffiane erhalten ihre Farbe durch Aufstreichen der Farbebrühe mittels der Bürste. Die Felle werden zu dem Ende vollständig durchgeweicht, dann glatt ausgestrichen und die Farbenbrühen wiederholt aufgetragen. Es liegt auf der Hand, dass der Effekt, welchen die Farbe macht, grösstentheils von der Beschaffenheit der Narbe des Saffians abhängig ist, weshalb man den Operationen des Zurichtens nach dem Färben die grösste Sorgfalt widmet. Zunächst werden die gefärbten Felle nach dem Trocknen mit einem Wolllappen mit etwas Leinöl auf der Narbenseite eingerieben, dann auf einer Glänzmaschine der Länge nach geglänzt und geglättet, hierauf werden sie in die Quere plattirt, dann das zweite Mal schräg über die Plattirung. Die gelb gefärbten Felle werden nicht geglänzt, weil sich sonst das Gelb ins Braune ziehen würde. Seit etwa 15 Jahren spielen die Theerfarben in der Lederfärberei eine grosse Rolle.

Der Corduan, ein gefärbtes Leder, welches in früherer Zeit eine weit grössere Wichtigkeit hatte, als heutzutage, ist von dem Saffian wesentlich nur durch die grössere Stärke der Felle und dadurch unterschieden, dass er seine natürliche Narbe behält, während diese beim Saffian plattirt, d. h. künstlich gemacht ist. Er pflegt roth, gelb oder schwarz gefärbt zu werden.

Lackirtes Leder.

Die Kunst, lackirtes Leder so zu bearbeiten, dass es biegsam, geschmeidig, dauerhaft, vollkommen trocken, nicht klebend, schön schwarz und glänzend werde, gehört erst der neueren Zeit an, und erst seitdem ist es mehr und mehr steigendes Bedürfniss geworden, Fussbekleidung von lackirtem Leder zu tragen, Wagenverdecke und Wagenbekleidungen, Mützen- und Helmschirme und viele andere Gegenstände aus lackirten Häuten zu bereiten.

Lackirtes Leder kommt in der Regel nur in schwarzer Farbe vor. Die Herstellung des ersteren besteht darin, dass man auf den entsprechend vorbereiteten Grund des nicht eingefetteten lohgaren, seltener öl- oder sämischgaren Leders, welches, nachdem es gehörig geebnet und geglättet, auf Holzrahmen ausgespannt worden ist, einen Lackfirniss aufträgt, welcher eine schwarze Farbe und die Eigenthümlichkeit hat, in der Kälte dickflüssig und zähe, in der Wärme aber dünnflüssig zu sein. Dieser dickflüssige Lack auf die Häute und Felle aufgetragen und dann in einen auf ungefähr 50° erhitzten Raum gebracht, wird dann dünnflüssig, breitet sich auf dem horizontal liegenden Leder gleichmässig aus und trocknet ein. Die Fabrikation der farbigen lackirten Leder weicht insofern von dem eben beschriebenen Verfahren ab, als man bei ihr nur dünnflüssige Lacke anwendet und die Trocknung derselben nur in minder hohen Hitzgraden bewerkstelligt.

Von grosser Wichtigkeit ist die Herstellung von glatten lackirten Häuten für Sattler- und Wagenmacher. Das Dach des Wagens, welches in vielen Fällen bald steif gestellt, bald zurückgeschlagen werden soll, bedarf neben einer grossen, dünnen, löcherfreien Haut auch einer solchen, die dehnbar und weich ist und alle Biegungen ohne zu brechen verträgt. Die Haut der Kuh bot, in Folge ihrer natürlichen Dünne und grossen Fläche, somit das einzige Material zur Herstellung von Wagendecken; sie wurde mit Fett weich gemacht, geschwärzt und gekrispelt. Allein sie war von nur kurzer Dauer, denn der Sonne ausgesetzt, trat das in ihr befindliche Fett auf ihre Oberfläche und beschmutzte sie; ihre Farbe, ursprünglich schwarz, wurde bald roth. Nach der Erfindung des Lederlackes konnte man dem Wagenbauer zu Verdecken ein lackirtes Leder liefern, welches von den erwähnten Nachtheilen völlig frei ist. Da die vorhandenen Kuhhäute zur Befriedigung des sich immer mehr steigernden Bedarfs an Verdeckledern nicht ausreichten, kam man auf den glücklichen Gedanken des Spaltens grosser starker Ochsenhäute, und indem man dieselben ihrer ganzen Fläche nach horizontal durchschnitt, erhielt man ein Leder für die Wagendecken und ein zweites für Garnirung der Kutschensitze, der Kothflügel u. s. w.

Zum Schluss sei noch das Instrumenten- oder Klavierhammerleder erwähnt, welches seiner Bestimmung nach weich, aber doch sehr elastisch sein muss. Die Fabrikationsweise dieses Leders wurde lange Zeit als tiefes Geheimniss behandelt, gegenwärtig weiss man, dass dieses Leder halb in Thran, halb in Fichtenlohe gegerbt ist. Ohne die Narbe von der Haut abzustossen, wird es in Thran gewalkt, in Lauge gewaschen und auf der Narbenseite an der Sonne gebleicht. Dann kommt es in eine auf Handwärme abgekühlte Abkochung von Fichtenlohe, in welcher es so lange verbleibt, bis das Leder, ursprünglich weiss, eine Lohfarbe angenommen hat. Hierauf wird es übrigens wie sämischgares Leder zugerichtet. Unter dänischem Leder versteht man eine Sorte lohgares Handschuhleder, welches im Norden aus Fellen von jungen Ziegen, Lämmern und aus Rennthierhäuten mit Hülfe von Weidenrinde hergestellt wird und sich durch einen eigenthümlichen Weidengeruch, durch helle Farben und grosse Geschmeidigkeit auszeichnet.

II. *Alaun- und Weissgerberei.*

Alaungerberei. Die Alaun- oder Weissgerberei umfasst denjenigen Theil der Gesammtgerberei, welcher sich hauptsächlich gewisser Thonerdesalze zur Ueberführung der Haut in Leder bedient, das in diesem Falle alaun- oder weissgares Leder genannt wird.

Man unterscheidet drei Abarten der Weissgerberei, nämlich: 1) die gemeine Weissgerberei, welche nur schwache Häute, wie Hammelfelle, Ziegenfelle und Schaffelle verarbeitet, dieselben erst im Kalkäscher vorbereitet und dann mit Alaun und Kochsalz (mit Gerbesalz) weissgar macht, ohne sie hierauf mit Fett zu tränken; 2) durch die ungarische Weissgerberei werden starke Häute (Ochsen- und Büffelhäute, Kuh- und Rosshäute) zu Sattler- und Riemerarbeit, ohne sie vorher mit Kalk zu behandeln, weissgar gemacht und dann mit Fett getränkt. An die ungarische Weissgerberei reiht sich die Bereitung des Klemm'schen Fettleders; 3) die französische oder Erlanger Weissgerberei, welche Felle von jungen Ziegen (Kitzen), jungen Kälbern (Kalbkid) und Lämmern, seltener Gemsenfelle, nach einem eigenthümlichen Verfahren zu Handschuhleder, sowie zu Leder zu Galanterieschuhwaaren gar macht. An dieses Weissgerbeverfahren schliesst sich 4) die Lederbereitung mit unlöslichen Seifen, 5) mit Eisenoxyd oder Chromverbindungen (Mineralgerbung) an.

Gemeine Weissgerberei. 1) Die gemeine Weissgerberei verarbeitet Schaf- oder Hammel- und Ziegenfelle, welche dem Gerber entweder mit der Wolle oder bereits geschoren überliefert werden. Im ersten Falle sind bei der Behandlung der Felle besondere Rücksichten durch den Werth der Wolle geboten, da häufig der Gewinn des Gerbens mehr in dem Verkauf der Wolle (Gerberwolle, Raufwolle), als in dem des weissgaren Leders besteht. Die weisse Farbe, grosse Weichheit und zarte Narbe, welche man vom weissgaren Leder verlangt, führen grosse Sorgfalt bei den vorbereitenden Operationen mit sich, welche ausserdem mit den bei der Lohgerberei beschriebenen zusammenfallen.

Das Einweichen und Ausstreichen der Felle geschieht wie in der Lohgerberei und zwar letzteres ebenfalls mit einem Streichmesser. Der Arbeiter legt einen Decher (Corruption von Decurie, 10 Stück) über den Streichbaum übereinander und streicht ein Fell nach dem anderen auf der Fleischseite, die Schaffelle behufs des Reinigens der Wolle auch auf der Narben-

seite aus, bis er zum letzten Fell gelangt, welches als unmittelbar auf dem Streichbaum liegend leicht verletzt werden könnte und deshalb auf den nächsten Decher gebracht wird. Die Felle werden hierauf enthaart; bei mit Haaren versehenen Häuten oder Schafhäuten, deren Wolle vorher abgeschoren wurde, geschieht das Enthaaren auf dieselbe Weise wie beim Lohgerben, nur werden die mit Kalkmilch hinlänglich behandelten Häute auf dem Streichbaum nicht mit dem Schabeisen, sondern mit einem kurzen Holzstabe von der Wolle oder den Haaren befreit. Die noch mit der Wolle versehenen Felle werden, ehe man sie dem Kalkäscher übergibt, mittels des Anschwödens enthaart, um die Wolle als Waare nicht zu entwerthen. Zu dem Ende werden die Felle mit der Fleischseite nach oben auf der Erde ausgebreitet, mittels des Schwödenwedels (eines in Gestalt eines Pinsels zubereiteten Ochsenschweifes oder eines aus Werg zusammengebundenen Pinsels) mit einem aus gleichen Theilen Kalk und gesiebter Asche und Wasser bereiteten Brei bestrichen, darauf der Kopf und die Füsse nach der Aussenseite zu einwärts gelegt; hierauf wird jedes Fell dergestalt zusammengeschlagen, dass die Wolle nicht vom Kalk berührt wird und so 8 bis 10 Tage liegen gelassen, bis die Wolle sich löst. Alsdann werden die Felle auf der Fleischseite und auf der Haarseite rein ausgewaschen, um sie vom Kalk zu befreien und vom Schmutz zu reinigen, worauf die Wolle zum Theil abgepflückt, zum Theil aber auch auf dem Streichbaume abgestossen wird. Die durch das Anschwöden enthaarten Felle werden nun in den Kalkäscher gepackt und weiter behandelt, wie oben angegeben worden ist. Um den in den Häuten enthaltenen Teig so vollständig als möglich zu entfernen, kommen die enthaarten Blössen in den sogenannten faulen Aescher, worunter ein Behälter verstanden ist, welcher von Zeit zu Zeit aufgerührt wird und in Folge des öfteren Gebrauches thierische Stoffe in reichlicher Menge enthält, welche unter Mitwirkung des Kalkes sich nach und nach zersetzen und dadurch zur Ammoniakentwickelung Veranlassung geben. Hierdurch wird ein guter Theil Fett aus den Häuten entfernt. Nach dem Behandeln im Kalkäscher werden die Häute im Schabebaum verglichen, d. h. es werden die zur Lederfabrikation unbrauchbaren Stücke wie die Spitzen der Beine und des Kopfes, die Ohren, die Brustzipfel und der Schwanz behufs der Bereitung von Leim abgeschnitten. Die verglichenen Häute werden dann eine Nacht im Wasser eingeweicht, dann auf dem Schabebocke mit einem stumpfen Streicheisen auf der Fleischseite wie auf der Narbenseite gut ausgestrichen und geschabt, dann mit einer hölzernen Stosskeule mit Wasser einige Zeit gewalkt, ausgewaschen und abermals auf dem Streichblock bearbeitet, wobei zugleich der rückständige Kalk und die Kalkseife ausgedrückt und die Haare der Häute vollständig entfernt werden. Um die letzten Mengen des Kalkes zu beseitigen und um die Häute zu schwellen, kommen dieselben in die Kleienbeize, in welcher sie 2 bis 3 Tage bleiben. Dann werden sie herausgenommen, in Wasser gespült, ausgewunden und unmittelbar zum Gerben in die Gerbebrühe gebracht. Auf je einen Decher bereitet man eine Alaunbrühe aus 0,75 Kilogrm. Alaun, 0,30 Kilogrm. Kochsalz, 22,5 Liter Wasser. Von dieser heiss bereiteten Brühe giesst man 1 Liter in einen Waschtrog, lässt sie bis zur Handwärme abkühlen und zieht ein Fell ein oder zwei Mal durch, bis die Brühe das Fell überall gleichmässig durchdrungen hat. Nach dem Herausnehmen schichtet man die Felle auf einander, ohne sie auszuringen, lässt sie 2 bis 3 Tage so liegen, wodurch sie die Gare bekommen, ringt sie dann aus und trocknet sie langsam, auf Latten aufgehängt.

Was die Theorie der Anwendung der Alaunbrühe in der Weissgerberei betrifft, so neigte man sich früher allgemein der Ansicht zu, dass nur das Chloraluminium darin — durch Umsetzung der Bestandtheile des Thonerdesulfates des Alauns und der Bestandtheile des Kochsalzes entstanden — wirksam sei, man glaubte, dass ein basisches Chloraluminium (Aluminiumoxychlorür) mit der Haut sich verbände, während saures Chloraluminium in der Gerbebrühe zurückbliebe. Die Sulfate der Alkalien in der Alaunbrühe hielt man für Ballast. Dass Aluminiumacetat (essigsaure Thonerde) statt der Alaunbrühe angewendet, von guter und schneller Wirkung sei, war ebenfalls bekannt. Die von Knapp mit Alaun, Aluminiumacetat und Chloraluminium angestellten Versuche haben nun gelehrt, dass bei der Aufnahme des Aluminiumsalzes durch die Hautfaser keine Zersetzung des Salzes stattfindet; es wurden durch die Haut aufgenommen

von Alaun	8,5 Proc.
„ Aluminiumsulfat . . .	27,9
„ Chloraluminium . . .	27,3
„ Aluminiumacetat . . .	23,3

Die Thonerdesalze verbinden sich aber keineswegs mit der Haut unter allen Umständen stets in obigen Verhältnissen, die Erfahrung lehrt im Gegentheile, dass die Häute in concentrirten Salzlösungen mehr aufnehmen als aus verdünnten. Kochsalz ist keineswegs nur das Mittel, das Thonerdesulfat des Alauns in Chloraluminium überzuführen, neuere Versuche von Knapp haben sogar gelehrt, dass bei Anwendung von 1 Mol. Kalialaun und 3 Mol. oder 37 Proc. Kochsalz, beide Salze sich nicht mit einander umsetzen, sondern es übt auch einen eigenen

und zwar activen Einfluss aus, theils als eine die Wirkung des Alauns auf dialytischem Wege lebhaft befördernde Substanz, theils weil es auch als Lösung, gleich dem Alkohol die Eigenschaft besitzt, den thierischen Geweben ihren Wassergehalt so weit zu entziehen, dass die Fasern beim Trocknen nicht mehr zusammenkleben, und somit nach A. Reimer bei der Lederbildung mitwirkt.

Die gegerbten Felle schrumpfen beim Trocknen etwas ein und besitzen eine ziemliche Steifheit, welche ihnen durch die Arbeit des Stollens genommen wird; die Felle werden nämlich über den convexen Theil eines bogenförmigen Eisens, der Stolle, und zwar über die stumpfe Schneide der Breite nach hinweggezogen, um die Felle auszudehnen und alle Falten zu beseitigen. Vorher benetzt man sie mit Wasser oder legt sie einige Tage in den Keller, damit sie während des Stollens nicht zerreissen. Nach dem Stollen werden sie auf dem Streichrahmen oder Streichschragen mit Hülfe der Streiche gestrichen und dann sind sie Waare. Das fertige Leder wird unter der Benennung „Weissleder" in grossen Massen zu ordinärem Schuhfutter u. dgl. verwendet.

Ungarische Weissgerberei.

2) Die ungarische Weissgerberei unterscheidet sich von der gemeinen Weissgerberei dadurch, dass sie dicke Ochsen-, Büffel-, Kuh- und Rosshäute zu Sattler- und Riemerarbeit, zuweilen auch Eberhäute und Farrenhälse für Dreschflegel verarbeitet, die Häute nicht in den Kalk bringt und sie nach dem Gerben mit Fett tränkt. Die rohen Häute werden blos eingeweicht, bis alles Blut und alle Unreinigkeiten entfernt sind, und dann enthaart; zu dem Ende werden die Häute, sowie sie aus dem Wasser kommen, mit einem scharfen Putzmesser abgeschoren. Hierauf kommen sie sofort in die Alaunbrühe, welche für eine Haut von ungefähr 25 Kilogrm. Gewicht aus 3 Kilogrm. Alaun, 3 Kilogrm. Kochsalz und 20 Liter Wasser bereitet wird. Die Alaunbrühe wird im lauwarmen Zustande in einem länglich-runden Bottich auf die Felle gegossen, dergestalt, dass die Narbenseite nach oben gekehrt ist. Ein Arbeiter tritt alsdann mit den Füssen in dem Bottiche einige Mal auf den Fellen herum, worauf sie acht Tage lang in der Brühe liegen bleiben. Nach dieser Zeit werden sie nochmals gut durchgetreten, worauf man das Leder auf Stangen trocknet. Nach dem Trocknen werden die Häute gereckt und dann mit Fett getränkt. Zu dem Ende werden die gegerbten Häute auf Stangen über Kohlenfeuer erwärmt, dann auf einem Tisch ausgebreitet und auf der Fleischseite wie auf der Narbenseite mit geschmolzenem Talg eingerieben. Jede Haut erhält etwa 3 Kilogrm. Talg. Nachdem dreissig Häute so getränkt worden sind, werden sie einzeln über einem Kohlenfeuer etwa eine Minute lang durch zwei Arbeiter hin und her gezogen, wodurch das Fett die Häute besser durchdringt, worauf man sie in der freien Luft, die Fleischseite einwärts gekehrt, aufhängt. Der Talg verbindet sich (wenigstens zum Theil) mit der Haut.

Das Leder ist nun für die Verwendung fertig. Sein Hauptverbrauch ist zu ordinärem Pferdegeschirr, der sich in Frankreich so weit ausgedehnt, dass man auch die Geschirre für die Artilleriebespannung daraus fertigt, da nicht leicht ein zweites Leder so viel Stärke und Zähigkeit besitzt, und auch nicht leicht ein anderes so rasch und so wohlfeil hergestellt werden kann.

Handschuhleder.

3) Die französische oder Erlanger Weissgerberei befasst sich nur mit der Herstellung von Glacéhandschuhleder und von Leder für Galanterieschuhwaaren. Bei dem Leder für Glacéhandschuhe bleibt die Narbe der Felle unverändert, während bei waschledernen Handschuhen, welche mit Thran gegerbt wurden, stets die Narbe der Felle abgenommen ist. Das alaungare Handschuhleder erheischt, weil es zu Luxusartikeln, den Glacéhandschuhen verarbeitet wird, die Eigenschaften des Weissleders in hohem Grade, da diese Leder, wenn sie weiss bleiben, ein gleichmässiges Weiss erhalten sollen, und wenn sie gefärbt werden, dieses fast durchweg mit hellen und zarten Farben geschieht. Nur durch sorgfältiges Behandeln der Felle in vorbereitenden Operationen, durch grösste Reinlichkeit, durch Fernhalten von Allem, was Flecke hervorrufen könnte, wie Eichenholz, eisenhaltiges Wasser u. dergl., ist man im Stande, diese Bedingungen zu erfüllen. Dazu gesellt sich noch der Umstand, dass

die Handschuhe grosse Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit, dabei möglichste Haltbarkeit und eine unversehrte Narbe besitzen müssen.

Zu dem besseren Glacéhandschuhleder werden zwei Fellsorten verwendet; die eine theurere ist das Fell der nur mit Milch ernährten jungen Ziege (Zickel oder Kitz), die andere wohlfeilere ist das Fell des Lammes. Jedes dieser Felle liefert im Durchschnitt zwei Paar Handschuhe.

Die Vorbereitungsarbeiten sind die gewöhnlichen der Weissgerberei, die Gerberei selbst weicht aber vollständig ab, indem die Felle mit einem Gerbebrei (der Nahrung) gegerbt werden, durch welchen sie nicht nur weissgar werden, sondern auch das zur völligen Geschmeidigkeit nöthige Oel erhalten. Dieser Brei besteht aus Weizenmehl, Eidotter, Alaun, Kochsalz, welche man mit Wasser zu einem flüssigen Brei anrührt. Das Weizenmehl bewirkt das Aufgehen des Leders, indem die Kleberbestandtheile und zwar als Thonerdeverbindungen von der Haut aufgenommen werden; die Stärke des Mehles tritt nicht in den garen Bestand des Leders ein. Das Eidotter wirkt durch seinen Gehalt an Eiweiss, aber viel wesentlicher durch seinen Gehalt an Eieröl, welches im Eigelb im Zustande einer natürlichen Emulsion sich findet. Es gibt dem Leder Weichheit und Zug, und dem Handschuh die Eigenschaft, sich nach der Hand zu modelliren, ohne Falten zu werfen, ohne eine empfindliche Spannung zu erzeugen, und ohne zu zerreissen. Emulsionirte Oele wie Mandelöl, Olivenöl, Thran, ja selbst Paraffin scheinen das Eieröl vollständig ersetzen zu können. Die Felle werden darin einige Zeit getreten und gewalkt. In neuerer Zeit soll man in Frankreich der Nahrung 2 bis 3 Proc. Phenol zusetzen, um dem zu starken Erhitzen der mit Nahrung versehenen Felle beim Lagern derselben entgegenzuwirken. Dann werden sie durch einfaches Ausziehen gereckt, an der Luft, so schnell es geht, getrocknet, gelinde angefeuchtet, dutzendweise zwischen Leinwand gelegt, getreten, um sie zu erweichen und dann einzeln der Länge und Quere nach auf der Fleischseite bis zu genügendem Ausrecken über das Stolleisen gezogen, darauf getrocknet und nochmals gestollt, wodurch die letzten Spuren anhängenden Mehles entfernt werden und die erforderliche Geschmeidigkeit gegeben wird. Die Narbenseite nach aussen gekehrt, wird dieses Leder zu den Glacéhandschuhen verwendet, denen man durch Glätten oder Glänzen (mittels der gläsernen Blankstosskugel oder mit Hülfe der Appretirmaschine), oder auch durch Ueberstreichen mit Eiweiss, Senegalgummi, Tragant oder Seife Glanz gibt. Das Färben der alaungaren Handschuhleder findet gewöhnlich auf der Narbenseite, seltener auf der Fleischseite statt und geschieht entweder durch Eintauchen oder durch Anstrich. Letzteres Verfahren, unter dem Namen des englischen Verfahrens oder der Fixfärberei bekannt, ist das gewöhnlichere.

Nach Knapp's Versuchen lässt sich ein schönes weiches Glanzleder erzeugen, wenn man Blösse aus Lamm oder Ziegenfell in einer gesättigten alkoholischen lauen Stearinsäurelösung ausgerbt. Das so erzeugte Leder ist geschmeidig, von weisserer Farbe als gewöhnliches Glacéhandschuhleder und von ganz besonders schönem natürlichen Glanz der Narbe.

Knapp's Leder. 4) Die Lederbereitung mit unlöslichen Seifen von Knapp scheint für die Gerberei von einiger Wichtigkeit werden zu wollen. Die gerbende Eigenschaft des Eisenoxydes ist längst bekannt und noch i. J. 1855 liess sich Belford für England ein Patent auf ein Verfahren zur mineralischen Gerbung der Häute ertheilen, welches auf der Anwendung des Eisenoxydes beruht. Es ist bis jetzt aber nicht gelungen, ein brauchbares Leder damit herzustellen. In einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Eisenchlorid färbt sich die Blösse rothbraun, in einer Lösung von Chromchlorid blaugrau, jedoch nach dem Trocknen erhält man schlechtes, narbenbrüchiges, oft ganz sprödes Leder, selbst dann noch, wenn die Gerbeflüssigkeit möglichst wenig oder keine freie Säure enthält. Es ist wahrscheinlich, dass die Eigenschaft des Eisenoxydes, durch Sauerstoffabgabe zerstörend auf die Faser einzuwirken, beim Brüchig- und Sprödewerden des mit Eisenoxyd gegerbten Leders eine Rolle spielt. Wird die Eisenchloridlösung vor dem Gerben mit so viel Natron (Soda oder Aetznatron) versetzt, als sie verträgt, ohne einen bleibenden Niederschlag zu bilden, so wird das Oxyd leichter und reichlicher auf die Faser niedergeschlagen; nebenbei hat man den Vortheil, dass die saure Reaction auf die Haut gehoben und eine dem Zusatz der Soda entsprechende Menge Kochsalz gebildet wird. Aus dieser Lösung nun gerbt sich die Haut weit leichter und mit voller Geschmeidigkeit. Das so gegerbte Leder hat jedoch das mit dem weissgaren gemein, dass es im Wasser die Gerbung verliert und deshalb nur für Gegenstände sich eignet, welche mit Wasser nicht in Berührung kommen. Um ihnen Widerstand gegen die Feuchtigkeit zu geben, sind die Metalloxyde auf der Faser in unlösliche Verbindungen überzuführen, welche zugleich der Biegsamkeit und Weichheit der Hautfaser sich anschliessen, die Raschheit der Gerbung befördern und möglichst haltbar auf der Faser fixirt sind. Hierzu eignen sich am besten die Verbindungen der Oxyde von der Formel R_2O_3 mit den fetten Säuren, mithin die Thonerde-, Eisenoxyd- und Chromoxydseifen, die in Wasser unlöslich, ferner biegsam sind und, was für die Praxis erheblich ist, sich durch doppelte Zersetzung aus in Wasser löslichen Verbindungen herstellen lassen. Bei der Ausführung der Gerbung mit unlös-

lichen Seifen gibt es zwei Wege, nach dem einen (minder zu empfehlenden) bereitet man zwei Bäder, eines mit Seifenwasser, welches 3 bis 5 Proc. Kaliseife enthält, und ein zweites, eine Auflösung des gerbenden Salzes, welches 5 Proc. davon enthält. Die Blössen werden zuerst in die Salzlösung gebracht, fleissig darin bewegt, öfters zum Abtropfen herausgenommen, dann von Neuem hineingelegt, bis sie gehörig getränkt sind, wozu 1 bis 2 Tage gehören. Nach dem Abtropfen kommen sie zum Ausgerben ebenfalls 1 bis 2 Tage lang in die Seifenlösung. Nach beendigtem Gerben werden die Häute abgespült und getrocknet. Ein besseres Resultat und eine sattere Gerbung der Blösse erhält man nach dem zweiten Verfahren, nach welchem man die Seifenlösung mit der Alaunlösung ausfällt und in der entstandenen zarten schlammigen Masse die Haut durchknetet. Das mit der Thonerdeseife gegerbte Leder ist weiss und besitzt an Stelle der trocknen, fast kreidigen Oberfläche der weissgaren Leder eine weiche, glänzende und fettig anzufühlende Oberfläche. Gerbt man aus einer Flüssigkeit, die Eisen- und Chromsalze gemischt enthält, so erhält man Leder von einer Farbe, welche bei geeignetem Verhältniss der beiden Salze der Farbe des rothgaren Leders täuschend ähnlich ist.

Eisenleder. 5) Mineralgerbung[1]). Knapp wendet basisches Ferrisulfat zum Gerben von Häuten an und hofft, dass die Eisengerberei einen Ersatz der Lohgerberei bieten werde. Das bisher übliche Verfahren des Reinmachens der Häute ist beibehalten. Das Garmachen geschieht mittels eines Ferrisalzes von eigenthümlicher Zubereitung. Ferrosulfat wird mit so viel Salpetersäure versetzt, als zur vollständigen Oxydation des Salzes erforderlich ist. Die Lösung wird bis zum Syrup eingedampft. Zum Zwecke des Garmachens der Häute werden die Blössen einfach in passend concentrirte Lösung des Salzes gehängt. Je nach der Stärke der Häute oder Felle ist die Gare in zwei, höchstens vier Tagen erreicht. Nach dem Gerben wird die Haut mit Fetten in gelöster Form und mit Eisenseife behandelt. Diese Seife wird durch Zersetzen des Eisensalzes mit Seife erhalten und nun mit oder ohne Zusatz von Fett-Emulsionen in einem eigens construirten Walkfasse in die Haut hineingearbeitet. Für die vorzügliche Qualität des Eisenleders und für seine Dauerhaftigkeit sprechen vielfache Versuche im Grossen. — Die sog. Chromgerbung hat sich nicht bewährt.

III. *Die Sämisch- oder Oelgerberei.*

Sämischgerberei. Die Sämisch- oder Oelgerberei wandelt die Felle von Hirschen, Elenthieren, Rehen, Schafen, zuweilen auch Kalbfelle, dann auch Ochsenhäute (zu Riemen, Koppeln und Bandeliers beim Militair) in Oelleder (ölgares oder sämischgares Leder) um. Das Gerbmittel ist Fett oder Thran (seit einigen Jahren meist mit 4 bis 7 Proc. Carbolsäure versetzt). Das Oelleder findet hauptsächlich zu Bekleidungsgegenständen, namentlich zu Beinkleidern, Hosenträgern, Gamaschen, Westen, waschledernen Handschuhen, Bändern und Bandagen zu chirurgischen Zwecken Anwendung, wozu es sich in Folge seiner Weichheit, seiner wolligen Beschaffenheit und seines Zuges wegen besonders eignet. Da es im Wasser seine Gerbung nicht verliert und dabei auch ohne Nachtheil gewaschen werden kann, nennt man es auch Waschleder. Die oberste Lage des Coriums, welche ihrer dichteren Beschaffenheit wegen, nicht dieselbe Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit besitzt wie die untere, also die Narbe, wird bei dickeren Fellen abgestossen; bei solchem ölgaren Leder fällt daher der Unterschied zwischen Narben- und Fleischseite hinweg. Das Abstossen der Narbe befördert zugleich das Eindringen des Fettes, welches unter der vereinigten Einwirkung von Luft und Wärme sich in Produkte umwandelt, welche mit der Hautfaser eine feste trockene Verbindung eingehen, in welcher der Fettgehalt nicht mehr physikalisch zu erkennen ist, namentlich hindert er nicht mehr das Eindringen des Wassers, dagegen nimmt es der Hautfaser das Vermögen, unter dem Einflusse des Wassers zusammenzukleben und

1) Vgl. J. 1877. 987; 1879. 1122; 1880. 815; 1881. 961.

einzuschrumpfen. Dünnere Felle, wie Felle von Ziegen und Lämmern, welche zu den feinen ölgaren Handschuhen dienen, behalten ihre Narbe der grösseren Haltbarkeit wegen und werden dann auf der Fleischseite nach aussen getragen.

Die für das Oelleder bestimmten Felle werden bis zur beendigten Enthaarung eben so vorbereitet wie in der Weissgerberei; da bei dem ölgaren Leder eine Schonung der Narbe nicht erforderlich ist, so werden die Haare nicht mit einer Schabe, sondern auf dem Streichbaum mit einem stumpfen Messer, dem Abstossmesser, abgestrichen, wobei zugleich die Narbe abgestossen wird. Die abgestossenen und durch Vergleichen von den unbrauchbaren Endstücken befreiten Felle kommen behufs ihrer vollständigen Entkalkung und Schwellung in Kleienbeize. Hierauf werden sie ausgewunden und sofort in die Walke gebracht, um hier mit dem Fette getränkt oder gegerbt zu werden. Hierzu werden die Felle, die Narbenseite nach oben auf dem Tische ausgebreitet und mit Thran oder Oel bestrichen, dann zu Knäueln zusammengewickelt, unter eine Stampfwalke gebracht und 2 bis 3 Stunden gewalkt, während dem man sie von Zeit zu Zeit herausnimmt, einige Zeit an der Luft liegen lässt und dann von Neuem ölt und walkt, bis sie genug Fett aufgenommen haben. Durch das wiederholte Aushängen an die Luft verlieren die Felle ihr Wasser allmählich und in dem Maasse, als das Wasser verdunstet, tritt das Oel an dessen Stelle; die Felle bleiben so lange der Luft ausgesetzt, bis die äussere Oberfläche abgetrocknet erscheint (a n r a u s c h t). Dass die Felle hinreichend Oel erhalten haben, erkennt man an einem eigenthümlichen scharfen, an Meerrettig erinnernden Geruch, welcher an die Stelle des Fleischgeruches tritt. Bereits während des Walkens, noch mehr aber während des Aushängens der Häute an die Luft, hat sich der Thran theilweise verändert und ist mit der Hautfaser in Verbindung getreten; ein anderer und zwar der grösste Theil des Thranes erfüllt aber nur mechanisch die Poren des Leders. Der Zweck der nächsten Arbeit ist daher der, die Felle einer Art, mit Temperaturerhöhung begleiteten Gährung auszusetzen, durch welche dieselbe Wirkung in kürzerer Zeit erzielt wird, welche beim Aushängen der geölten Häute stattfand und wodurch der grösste Theil des Thranes in Verbindung mit der Faser gebracht wird. Hierzu werden die Felle in die Wärmekammer gebracht, auf einem auf dem Boden ausgebreiteten Leinentuche zu einem kegelförmigen Haufen übereinander geworfen, mit Sorgfalt bedeckt, sich selbst überlassen und nur von Zeit zu Zeit gelüftet, damit die Häute sich nicht überhitzen. Das Zusammenlegen und Auseinanderwerfen der Haufen wird wiederholt, bis die Felle die erforderliche gelbe Farbe erhalten haben, welche ein Zeichen der beendigten Oxydation des Oeles ist. Das Behandeln der geölten Felle in der Wärmekammer nennt man das F ä r b e n i n d e r B r a u t. Ungeachtet der Gährung ist noch ein Theil des Oeles (man rechnet gegen 50 Proc. des ursprünglich angewendeten) in der Haut im unverbundenen Zustande enthalten, welches durch eine lauwarme Potaschenlösung entfernt wird. Aus der ablaufenden weissen Brühe scheidet sich beim ruhigen Stehen eine Fettmasse ab, welche D é g r a s oder G e r b e r f e t t heisst, und wie Seite 747 gesagt worden ist, zum Zurichten des lohgaren Leders verwendet wird. Die entfetteten Leder werden ausgerungen, getrocknet und gestollt, um ihnen die Geschmeidigkeit wieder zu ertheilen, welche sie durch das Trocknen zum Theil verloren haben.

Das R a u h - oder R a u c h l e d e r ist ölgares Leder, dessen Narbe nicht abgestossen worden und dessen Fleischseite geschwärzt ist. Es ist seiner Milde und Weichheit wegen zu Damenstiefeln sehr beliebt. Nach den Versuchen von K n a p p lässt sich eine Art Oelleder erhalten, wenn man eine Blösse abwechselnd mit einer Lösung von Seife und verdünnter Säure behandelt, so dass sich die fetten Säuren in der Faser niederschlagen. Nach der Gerbung muss das Leder gut ausgewässert werden. Ueber die Constitution des Oelleders ist zur Zeit nichts bekannt; man weiss nicht, welche Zersetzungsprodukte des Oeles (ob allein die der fetten Säuren oder vielleicht auch die des Glycerins) mit der Faser eine Verbindung eingehen. Die Sämischgerberei hat im Principe ohne Zweifel vieles gemein mit dem Oelen der Baumwollstoffe als vorbereitender Operation der Türkischrothfärberei.

Pergament. Das P e r g a m e n t ist kein Leder im technologischen Sinne, denn die Fasern der Haut, die zur Pergamentbereitung dient, sind weder durch Gerbstoff, noch durch Thonerdesalze, noch durch Thran, noch durch ein anderes Gerbematerial vor dem Zusammenkleben bewahrt und lassen sich daher durch kochendes Wasser mit Leichtigkeit in Leim überführen (daher der Name Pergamentleim, welcher bei feinen Arbeiten höher geschätzt ist als der gewöhnliche Leim). Das Pergament ist im Wesentlichen nichts anderes als die von Haaren befreite rohe Haut einzelner und namentlich der kleineren Thiere, wie des Kalbes und des Schafes, welches von anliegendem Schmutz und Fleisch befreit, aufgespannt und getrocknet wird.

Man unterscheidet eigentliches Pergament *(parchemin, parchement)*, welches aus Schaffellen hergestellt wird, von dem Pergament, welches der Franzose *Vélin* oder *Parchemin vièrge* und der Engländer *Vellum* nennt; letzteres ist feiner als das gewöhnliche Pergament und wird aus jungen Kalb-, Ziegen- und todtgeborenen Lammhäuten bereitet. Die verschiedenen Zwecke, denen das Pergament dient, bedingen bei der Fabrikation desselben einige Aenderungen. Die Felle werden zuerst eingeweicht, gereinigt, im Kalkäscher behandelt und enthaart; Schaffelle werden, um die Wolle möglichst zu schonen, geschwödet. Nach dem Enthaaren werden die Felle gewaschen und zwar auf dem Schabebaum und dann gewöhnlich geschabt und von allem Fleisch befreit. Hierauf wird jedes Fell mit Schnüren und Wirbeln in einem Rahmen mit beweglichen Seiten (ähnlich dem Stickrahmen) der Art eingespannt, dass eine faltenlose Fläche entsteht. Das ausgespannte Fell wird nochmals angestrichen und dünn geschabt und darauf getrocknet. Einiges Pergament ist dann schon fertig und wird nur noch beschnitten; so stellt man z. B. das Trommelpergament aus Kalbfellen, das Pergament zu Pauken aus Eselshäuten dar. Bei Kalbfellen zu Trommelpergament entfernt man mit den Haaren auch die Narbe. Solche, welche Farbe erhalten, für Büchereinbände bestimmt, werden genau wie Trommel- und Paukenfelle behandelt, nach dem Trocknen aber auf beiden Seiten mit einem halbrunden Messer geschabt, dessen Scheide umgebogen ist. Dadurch wird den ursprünglich glatten Flächen eine rauhe Oberfläche gegeben, wodurch diese geschickt wird zur Aufnahme von Farbe wie auch von Tinte. Die Vorbereitung der Felle zum Färben wie zum Schreiben ist nämlich eine und dieselbe, sowie auch die für jene Pergamentsorte, deren man sich zu Schreibtafeln in Brieftaschen u. dergl. bedient, und welche die Schriftzüge des Bleistiftes aufnehmen soll. Dieses Pergament namentlich wird, nachdem es auf beiden Seiten abgeschabt worden, mit einer mageren Bleiweissölfarbe angestrichen, an deren Stelle auch häufig eine Leimfarbe aus Barytweiss oder Zinkweiss tritt. In England wendet man zur Herstellung des Schreibpergaments oder Vellums beinahe ausschliesslich jene Aas- oder Fleischseite an, welche man beim Spalten der Schafleder gewinnt. Oft wird das Pergament, nachdem es auf dem Rahmen getrocknet worden ist, gekreidet, geschabt und mit Bimsstein abgerieben. Zu Sieben (z. B. zum Körnen des Schiesspulvers) nimmt man vorzugsweise Schweinehäute.

Chagrin. Der ächte orientalische Chagrin (Chagrain, Saghir, Sagri, Sagre) ist eine Art schwach gegerbtes Pergament, dessen eine Seite körnig oder mit kleinen rundlichen Knötchen bedeckt ist; es wird in Persien, in der Türkei, in Astrachan und in den Donaufürstenthümern aus Pferdehäuten und aus den Häuten der wilden Esel hergestellt und zwar nicht aus den ganzen Häuten, sondern nur aus dem hinteren Streif auf dem Rücken, gleich über dem Schwanze, welcher in Form einer Sichel nach der Quere über den Hüften des Thieres entlang herausgeschnitten wird. Behufs der Fabrikation des Chagrins werden die Häute in Wasser geweicht, bis die Epidermis sich löst und die Haare abgenommen werden können. Die mit Hülfe eines dem Schlichtmond ähnlichen Werkzeuges enthaarten Häute werden von Neuem in Wasser eingeweicht, um eine Schwellung hervorzubringen, dann auf der Fleischseite gereinigt und hierauf die Fleischseite und die Narbenseite so weit abgeschabt, dass das Corium, welches zurückbleibt, einer feuchten Blase ähnlich erscheint. Die so weit vorbereiteten Blössen werden, um die Erhabenheiten auf ihnen hervorzubringen, welche das Charakteristische des Chagrins bilden, in Rahmen eingespannt und dann Allabuta (schwarze harte Samenkörner der wilden Melde, *Chenopodium album*) auf die Narbenseite gestreut und in die Haut entweder mit den Füssen eingetreten oder eingepresst. Sind die Häute trocken und spröde geworden, so werden sie aus den Rahmen genommen und die Samenkörner durch Schütteln abgesondert. Die Häute erscheinen nun mit Vertiefungen bedeckt. Sie werden dann mit Schabemessern völlig geebnet und darauf geschwellt, gegerbt und gefärbt. Da alle eingedrückten Stellen sich beim Schwellen wieder ausdehnen und erheben, so entstehen dadurch die gewünschten Knötchen. Die Gerbung geschieht entweder mit Lohe oder mit Alaun, daher mancher Chagrin eine Art weissgares Leder ist. Man findet die Chagrinhäute im Handel von allen Farben, doch meist grün, welche Farbe dem Chagrin durch Kupfersalze ertheilt wird. Nach dem Färben werden die Häute mit geschmolzenem Hammeltalg getränkt.

Die Fischhaut oder der Fischhautchagrin kommt von verschiedenen Arten der Haifische *(Squalus canicula, S. catulus, S. centrina)*, Rochen u. s. w. Die Haut dieser Fische ist nicht mit Schuppen, sondern mit harten Stacheln besetzt. Sobald die Häute von den Thieren abgezogen worden sind, spannt man dieselben straff auf, um sie zu trocknen und bringt sie entweder sofort in den Handel oder schleift vorher die Stacheln mit Sandstein ab. Man benutzte die blos getrocknete und noch mit den Stacheln versehene Fischhaut früher häufig zum Schleifen des Holzes. Jetzt gibt man zu diesem Zwecke dem Bimsstein und dem Sand- oder Schmirgelpapier den Vorzug. Die von den Stacheln befreiten und gefärbten Häute dienen zu Etuis für Fernröhre, Brillen u. s. w.

Leimfabrikation.

Allgemeines. In dem Organismus aller, hauptsächlich aber der höheren Thiere finden sich gewisse Gebilde, welche sich durch die Eigenschaft auszeichnen, in kaltem wie in heissem Wasser unlöslich zu sein, durch fortgesetztes Kochen aber eine wesentliche Veränderung zu erleiden, in deren Folge sie sich lösen und beim Verdampfen der Lösung eine gelatinirende klebrige Masse (die Gallerte), beim vollständigen Austrocknen, je nach dem Grade der Reinheit der Gebilde, einen durchscheinenden oder durchsichtigen und spröden, in reinem Zustande geschmack-, geruch- und farblosen Stoff zu liefern, welcher mit kaltem Wasser zusammengebracht, darin aufquillt und beim Kochen mit Wasser sich unverändert löst. Dieses Umwandlungsprodukt der (sogenannten leimgebenden) Gebilde ist der zum Zusammenfügen der Holzarbeiten, zur Aufhebung der Capillarität des Handpapiers, als Klärmittel, als Kitt, in neuerer Zeit auch zur Herstellung von Knöpfen (Nachahmung von Schildpatt, Perlmutter, Elfenbein, Bernstein, Malachit u. dgl.) und künstlichem Holz in der Technik so vielfach angewendete Leim [1]). — Die leimgebenden Stoffe kommen durchgängig organisirt im Thierkörper vor, in der Regel mit anderen organischen Verbindungen innig gemengt. Man rechnet zu ihnen das Bindegewebe, die Haut, Sehnen, die Ringsfaserhaut der Lymphgefässe und Venen, die Knochensubstanz (Osseïn), das Hirschhorn, den Knorpel, die Schwimmblase mancher Fische, die Fischschuppen u. s. w. Der aus den verschiedenen leimliefernden Stoffen gewonnene Leim zeigt, je nach seinem Ursprunge, in gewisser Hinsicht einige Unterschiede; namentlich hat man in chemischer Beziehung zwei verschiedene Leimarten zu unterscheiden, nämlich den Knochen- oder Hautleim (Glutin) und den Knorpelleim (Chondrin). In technologischer Hinsicht hat man auf diese Eintheilung nur insoweit Rücksicht zu nehmen, als man die Knorpel (Rippen- und Gelenkknorpel) von der Leimfabrikation so viel als möglich ausschliesst, da die Erfahrung gelehrt hat, dass das Glutin dem Chondrin an Klebvermögen weit voranzustellen ist.

Durch das Auflösen der leimgebenden Gebilde erhält man, wie bereits bemerkt, die Gallerte, deren Lösung jedoch ohne namhafte Klebkraft ist. Letztere Eigenschaft entsteht erst durch das Trocknen, durch welche die Gallerte in den Leim übergeführt wird. Man hat folglich in der Leimfabrikation zu unterscheiden, die leimgebenden Substanzen, die daraus erhaltene Gallerte und den durch Eintrocknen derselben erhaltenen Leim. Die zur Gallertbildung erforderliche Temperatur ist nicht bei allen leimliefernden Gebilden die nämliche. Auch ist die Consistenz der aus gleich starken Lösungen erhaltenen Gallerte eine verschiedene je nach dem Alter der angewendeten Gewebe.

Der Leim löst sich beim Kochen in Wasser leicht zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht. Wasser, welches 1 Proc. Leim enthält, gelatinirt noch beim Erkalten. Durch häufig wiederholtes Erwärmen und Erkalten oder längere Zeit fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft zu gelatiniren. Essigsäure und verdünnte Salpetersäure verhindern das Gelatiniren der Leimlösung. Alaunlösung fällt den Leim erst nach Zusatz von Kali oder Natron; der Niederschlag besteht aus Leim und basischem Aluminiumsulfat. Mit Kaliumdichromat gemischt und die Mischung dem Lichte ausgesetzt, wird der Leim (Chrom-Leim) an den vom Lichte getroffenen Stellen in Wasser unlöslich. Wichtig ist seine Verbindung mit Gerbsäure, welche in Wasser fast unlöslich ist. Aus seiner wässerigen Lösung wird der Leim durch gewisse Salze (Ammonsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumthiosulfat, Natriumsulfat u. dgl.) und durch Alkohol gefällt. Der so erhaltene wasserarme Leim fault (nach Fleck) nicht mehr. Durch das Aussalzen soll der Leim an Bindekraft sogar gewinnen. Das Verderben einer Leimlösung durch Fäulniss kann aufgehalten werden durch Zusatz von Phenol, Kreosot oder Salicylsäure.

1) Vgl. H. Fleck, Die Fabrikation chemischer Produkte aus thierischen Abfällen, Braunschweig 1878; J. 1876. 1075; 1880. 819; 1881. 966; 1882. 1052; 1883. 1184; 1884. 1215.

Die Leimfabrikation fördert dreierlei Arten von Leim zu Tage, nämlich

a) den sogenannten Haut- oder Lederleim aus Haut, Sehnen und dergl.;

b) den Knochenleim aus Knochen;

c) den Fischleim aus der Schwimmblase gewisser Fische.

An diese Leimsorten schliessen sich die in neuerer Zeit aufgetauchten Arten Leim, der Kleberleim und der Eiweissleim an.

Lederleim. I. Der Haut- oder Lederleim. Die thierischen Stoffe, das Leimgut oder das Leimleder, aus denen der Fabrikant Leim darstellt, sind gewöhnlich Abfälle, so die Abfälle der Schlachthäuser, der Gerberei, alte Handschuhe, Kaninchen- und Hasenfelle, die vom Hutmacher von den Haaren befreit wurden, ferner Katzen- und Hundefelle, Ochsenfüsse, Schweinefüsse, Kalb- und Schaffüsse, grüne Knochen, Pergamentabschnitzel, Suronen (Felle, die für viele ausländische Droguen, wie z. B. Indig, als Verpackung dienen), Flechsen, Gedärme, Lederabfälle der Schuhmacher, Sattler, Riemer und dergl. (welche letztere, als lohgares Leder, jedoch nur unter gewissen Verhältnissen zur Leimfabrikation Anwendung finden können). Im Allgemeinen rechnet der Leimfabrikant von feuchtem und aus den verschiedensten Abfällen bestehenden Leimgut auf eine Ausbeute von 25 Proc. Den Vorzug gibt er dem Abfall aus den Alaungerbereien und Handschuhfabriken, indem dieselben gereinigt und durch Kalk in einen aufbewahrungsfähigen Zustand versetzt, dem Leimsieder dargeboten werden. Die Verarbeitung des rohen Leimleders auf Leim zerfällt in: 1) das Kalken des Leimgutes, 2) das Versieden desselben, 3) das Formen der Gallerte und 4) das Eintrocknen derselben zu Leim.

Kalken des Leimgutes. 1. Das Kalken des Leimgutes hat zum Zweck die Reinigung der Abfälle und die Erzielung grösserer Haltbarkeit. Zu dem Ende behandelt man das Leimgut in den Kalkäschern, d. h. in grossen Gruben oder Behältnissen mit dünner Kalkmilch 15 bis 20 Tage lang, wobei man die Kalkmilch öfters erneuert. Durch diese Operationen werden die dem Leimgute anhängenden Blut- und Fleischtheile gelöst und die Fettsubstanzen verseift. Nachdem dies geschehen, muss der anhängende Kalk entfernt werden. Zu diesem Behufe schliesst man das gekalkte Leimgut in Netze oder Weidengeflechte ein, welche man in fliessendes Wasser oder in einen Brunnen hängt und der Einwirkung des Wassers mehrere Tage lang ausgesetzt lässt. Das gewaschene Gut breitet man an der freien Luft aus, um es zu trocknen und den Aetzkalk in Carbonat überzuführen. Sind die Materialien genügend getrocknet, so verpackt man sie und versendet sie an die Leimfabrikanten. In der Leimsiederei wird das getrocknete Leimgut vor dem Versieden nochmals in schwacher Kalkmilch macerirt und dann ausgewaschen.

Nach Fleck erscheint es zweckmässiger, an die Stelle der Kalkmilch schwache Aetzlauge treten zu lassen (auf 750 bis 1000 Kilogrm. Leimgut sei eine Lauge aus 5 Kilogrm. calcinirter Soda und 7,5 Kilogrm. Aetzkalk ausreichend). An Orten, wo Rothgerberei und Leimsiederei in einer Fabrik betrieben werden, macerirt man im Kalkäscher behandeltes Leimgut einige Stunden mit alter Lohbrühe; der Säuregehalt derselben, von Milchsäure, Buttersäure und Propionsäure herrührend, trägt zur Entfernung des Kalkes aus dem Leimgut bei; es bildet sich ferner auf der Oberfläche des Leimleders eine dünne Schicht von Leimtannat, das beim Versieden als Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidet und als Klärmittel wirkt. Nach der Angabe von Dullo wird bei der Darstellung von Kölner Leim, der sich durch seine helle Farbe und grosse Klebkraft auszeichnet, das gekalkte Leimgut unmittelbar aus dem Kalkäscher in ein Chlorkalkbad gebracht und dadurch gebleicht.

Versieden des Leimgutes. 2. Das Versieden des Leimgutes geschieht entweder wie früher auf gewöhnliche Weise in Siedekesseln oder durch fractionirtes Sieden oder in geschlossenen Gefässen unter erhöhtem Drucke oder endlich im luftverdünnten Raume. Die Art und Weise des Leimkochens beeinflusst den Werth des zu erzielenden Leimes, da die Ueberführung des Leimgutes in Leim oder vielmehr in Gallerte unter dem Ein-

fluss siedenden Wassers nur sehr langsam und nach und nach erfolgt; die zuerst entstandene Gallerte bleibt aber der Einwirkung der Siedehitze ausgesetzt, bis alles Leimgut vollständig gelöst ist, in dieser Zeit erleidet sie jedoch wesentliche Veränderungen, namentlich verliert sie ihre Fähigkeit zu gelatiniren und bildet einen Leim von schwächerem Klebevermögen und weit dunklerer Farbe, welche letztere indessen häufig, allerdings mit Unrecht, als ein Kennzeichen eines vorzüglichen Leimes angesehen wird. Ein rationelles Verfahren der Leimfabrikation würde mithin eine sofortige Trennung des gelösten Leimes von dem noch ungelösten Leimgute erheischen. Nach dem älteren Verfahren bringt man das Leimgut mit der erforderlichen Wassermenge in den offenen Sudkessel und lässt so lange sieden, bis das Leimgut geschmolzen ist. Die Kessel sind mit Hähnen zum Ablassen der Leimlösung versehen. Es ist selbstverständlich, dass das Leimgut den Boden nicht berühren darf, wo es unfehlbar verbrennen würde. Man bringt daher in den Kessel ein Drahtsieb oder Weidengeflecht, welches man zunächst mit einer Lage Stroh bedeckt und auf dasselbe das Leimgut schichtet, bis der innere Kesselraum damit erfüllt ist. Nachdem das Leimgut so mit weichem Wasser übergossen worden ist, dass die Flüssigkeit nach beendigter Lösung des Leimgutes die zum Gelatiniren erforderliche Consistenz besitzt, beginnt man mit der Heizung. Das Leimgut vergrössert sein Volumen, wird durchscheinend und schmilzt nach und nach. Sobald alles Leimgut in der Flüssigkeit zusammengegangen, bildet sich auf der Flüssigkeit Schaum, der mittels einer Schaumkelle beseitigt wird. Zu der Lösung setzt man nun die Abgänge von fertigem Leim früherer Operationen und feuert so lange fort, bis die Lösung Probe hält. Die Probe wird auf folgende Weise ausgeführt: Man setzt eine mit der heissen Leimlösung gefüllte halbe Eierschale auf kaltes Wasser; gesteht die Lösung nach einiger Zeit zu einer ziemlich consistenten Gallerte, so ist das Versieden beendigt und die Flüssigkeit wird mittels des Hahnes und eines Ablassrohres durch einen mit Stroh belegten Spankorb filtrirt und hierauf in die Decantirgefässe — Leimkufen — gebracht, in denen sie durch Absitzenlassen geklärt und hierauf in die Formen gelassen wird. Damit die Gallertlösung während der Decantirung flüssig bleibe, sind die Kufen — gewöhnlich hölzerne, inwendig mit Bleiblech überkleidete Bottiche — aussen mit schlechten Wärmeleitern (Sägespänen, Häcksel) umgeben.

In einigen Fabriken bedient man sich zum Decantiren eines tiefen, engen Kessels mit einer derart eingerichteten Feuerung, dass nur der obere Theil der Wände, nicht aber der Boden und der untere Theil der Wände geheizt wird. Leimkufe und Decantirkessel werden vorgewärmt, ehe man die Leimlösung zulaufen lässt. Behufs der Klärung rührt man eine kleine Menge feingepulverten Alauns (0,07 bis 0,15 Proc.) in die Flüssigkeit und lässt sie eine Nacht hindurch ruhig stehen. Durch den Alaun wird der in dem Leim enthaltene Kalk zum grossen Theile als Gyps unlöslich ausgeschieden, ebenso werden auch organische Stoffe gefällt, welche den Leim verunreinigen würden. Der Alaunzusatz hat den Nutzen, dass er die Gallerte während des Eintrocknens zu Leim vor Fäulniss bewahrt, auf der anderen Seite aber den Nachtheil, dass er das Klebvermögen des Leimes verringert. Sicherlich wird der Alaun durch andere minder schädliche Mittel ersetzt werden können, der Kalk lässt sich vielleicht entfernen durch Oxalsäure, deren gegenwärtiger Preis eine technische Anwendung möglich macht, und die organischen Stoffe, welche aus der Leimlösung zu entfernen sind, können durch Zusatz geringer Mengen von Adstringentien während des Kochens mit dem Schaum entfernt werden. Eine Abkochung von Eichenrinde, von Sumach oder besser noch von Hopfen haben bei Versuchen im Kleinen treffliche Dienste geleistet.

Fractionirtes Sieden.

Wenn man beim Leimsieden das zweckmässigere Verfahren des fractionirten Siedens anwendet, wobei man das zu lange Verweilen des Leimes in höherer Temperatur umgeht, so bringt man eine weit geringere Menge Wasser, als zum Lösen der Gesammtmenge des gleichzeitig verwendeten Leimgutes erforderlich ist, in den Kessel und beginnt zu heizen. Sobald die Dampfbildung anfängt, wird der Kessel mit einem gut schliessenden Deckel bedeckt, damit die Dämpfe die vom Wasser nicht bedeckten Theile des Leimgutes einwirken und dieselben in Leim überführen. Sobald das Wasser nach $1\frac{1}{2}$ bis 2stündigem Kochen hinreichend Leim aufgenommen hat, schöpft man die Lösung von dem Leimgute ab, giesst neuerdings Wasser zu und wiederholt das Abschöpfen und Zugiessen mehrmals, bis die

letzte Abkochung eine nicht mehr gelatinirende Leimlösung liefert, welche zum Auflösen neuer Mengen Leimgut verwendet wird. Die verschiedenen Abkochungen werden mit Ausnahme der letzten, entweder in dem nämlichen Decantirgefäss gemischt und geklärt, oder, was vorzuziehen ist, jede Abkochung für sich verarbeitet, wodurch man also verschiedene Leimsorten erhält; die Erfahrung hat nämlich gelehrt, dass der aus dem Aufguss erhaltene Leim ein viel grösseres Klebevermögen besitzt, als die letzten Abkochungen. Zuweilen wendet man zum Schmelzen des Leimgutes Kessel an, welche den Bäuchapparaten ähnlich sind; die Kessel sind nämlich mit einem durchlöcherten Metallboden als Einsatzboden versehen, in dessen Mitte ein Rohr bis zu $^2/_3$ der Höhe des Kessels emporsteigt. Das Leimgut liegt auf dem Einsatzboden. Sobald die Dämpfe während des Kochens sich schneller bilden, als sie durch das Leimgut entweichen können, drücken sie die Lösung in dem Rohre in die Höhe, so dass dieselbe ununterbrochen über das Leimgut strömt und die Schmelzung wesentlich befördert.

Dampfleim. Das beste Verfahren des Leimsiedens besteht sicher in der Anwendung von Dampf, wobei man in geschlossenen Gefässen Hochdruckdämpfe mitten in das Leimgut strömen lässt. Hierbei bewirkt man in der kürzesten Zeit eine Schmelzung und erhält nur höchst concentrirte Lösungen, welche sich in dem unteren Theile des Gefässes, in dem man das Schmelzen des Gutes vornimmt, ansammeln und somit der nachtheiligen Einwirkung der Hitze entrückt sind. In neuerer Zeit kommt der „Dampfleim“ im Handel häufiger vor als früher.

Formen. 3. Das Formen der Gallerte. Sobald die Lösung der Gallerte in den Leimkufen hinreichend geklärt und etwas abgekühlt ist, schreitet man zum Giessen derselben in Formen, in welchen sie zu Blöcken aus Gallerte erstarrt, welche zu Leimtafeln zerschnitten und getrocknet werden.

Die Formen — die Leimtröge — in welche man die Leimlösung durch einen Metallseiher laufen lässt, sind von Fichten- oder Tannenholz, oben sind sie gewöhnlich etwas breiter, damit der Gallertblock leicht herausgenommen werden kann. Am Boden der Form befindet sich eine Reihe von Einschnitten, deren Entfernung von einander der Breite einer Leimtafel entspricht. Die Formen werden vor dem Gebrauche rein ausgewaschen und entweder feucht gelassen oder getrocknet und dann eingeölt oder mit Unschlitt bestrichen, damit die sich bildende Gallerte der Wand nicht anhafte. Neuerdings hat man die Holzformen durch Formen aus Zink- oder Eisenblech zu ersetzen gesucht. Nachdem die Formen vollkommen wagerecht gestellt worden sind, füllt man sie bis an den Rand mit der noch lauwarmen Leimlösung an und überlässt sie dann sich selbst. Ist der Gallertblock gehörig gebildet, so macht man denselben von den Wänden der Form los, worauf man die Form auf einer benetzten Platte umstürzt und dann aufhebt. Der auf der Platte zurückbleibende Block wird zunächst durch wagrechte Schnitte in Tafeln zertheilt, welche der Dicke einer Leimtafel entsprechen; die Tafeln werden hierauf senkrecht in einzelne Tafelbreiten zerschnitten. Das Zerschneiden in wagrechte Tafeln geschieht entweder mit Hülfe eines Klaviersaitendrahtes, der nach Art eines Sägeblattes in einen Rahmen gespannt ist oder mittels mehrerer Drähte, welche in gleichen Entfernungen aufgespannt sind, unter welchen ein auf Leisten oder Rollen verschiebbarer Schlitten hin- und herbewegt werden kann. Wird der Schlitten mit dem darauf liegenden Gallertblock durch den Rahmen geschoben, so wird die Gallerte in Tafeln zerschnitten. Es ist erwiesen, dass die Kleb- und Bindekraft des Leimes durch den Process der Lufttrocknung bedeutend geschmälert wird, deshalb verdient der Vorschlag Fleck's (1871) den Leim aus seiner wässerigen Lösung durch Aussalzen mit Natriumthiosulfat oder Ammonsulfat als „Kernleim“ in wasserarmer Form, in welcher er nicht mehr fault, abzuscheiden, Beachtung. Die Leimgallerte hat sich schon eingebürgert und wird namentlich von Papierfabriken, Filzfabriken und mehrfach auch von Holzarbeitern gern bezogen.

Trocknen des Leimes. 4. Das Trocknen des Leimes geschieht auf aus Bindfäden gefertigten Netzen, welche in Rahmen ausgespannt, auf luftigen Trockenböden der Sonne und der Luft ausgesetzt werden. Das Trocknen ist eine der schwierigsten Operationen in der Leimfabrikation, da die Temperatur der Luft und der hygrometrische Zustand derselben auf das Produkt, namentlich während der ersten Tage, von wesentlichem Einflusse sind. Die Gallerte nämlich, welche durch das Trocknen in Leim verwandelt werden soll, ist nur fest, so lange die Temperatur 20^0 nicht weit übersteigt; bei höherer Temperatur zerfliesst sie und erweicht wenigstens in der Weise, dass der

Leim durch die Maschen des Netzes dringt und so kräftig die Fäden adhärirt, dass man diese in siedendes Wasser bringen muss, um den Leim von den Netzen zu entfernen. Ist die Luft zu trocken, so werden die Tafeln, in Folge unregelmässigen Zusammenziehens krumm und rissig. Frostkälte verursacht ein Zerspringen der Tafeln und der Fabrikant muss fast immer zum Umschmelzen des Leimes sich entschliessen. Bei feuchter Witterung trocknet der Leim nicht, während der heissen Jahreszeit ist ausserdem, namentlich bei Gewittern, ein völliges Verderben des Leimes zu befürchten. Es folgt daraus, dass eigentlich nur trockene Frühjahr- oder Herbsttage zum Trocknen des Leims sich eignen. Oft schon haben die Leimfabrikanten es versucht, durch künstliche Wärme nachzuhelfen, aber meist ohne Erfolg, weil der geringste Wärmeüberschuss die Gallerte schmolz und man es gewöhnlich übersah, zu gleicher Zeit mit der Anwendung der Wärme den erforderlichen Luftwechsel eintreten zu lassen.

Die Trockenräume, deren man sich in neuerer Zeit in den grösseren Leimfabriken zum Trocknen des Leims bedient, sind grosse, mit Holztäfelung versehene Säle, die den abziehenden Dämpfen durch eine dem Dampfgenerator zugeneigte Röhrenleitung, welche durch die unteren Räume des Trockensaales und an den Wänden circulirt, den Durchgang in der Weise gestatten, dass das Condensationswasser nach dem Dampfkessel abfliessen kann. An dem Boden befinden sich Luftzüge, welche durch Schieber oder Klappen geöffnet oder geschlossen werden können, in der Decke der Trockenräume Oeffnungen, durch welche die mit Feuchtigkeit gesättigte Luft entweichen kann. Die Horden mit den Leimtafeln befinden sich auf dicht über einander liegenden Lattengerüsten. Die unteren Horden trocknen am schnellsten aus, so dass nach Verlauf von 18 bis 24 Stunden die oberen an die Stelle der unteren gebracht werden können. Mit der steigenden Lufttemperatur wird die Heizung ermässigt und endlich bei einer äusseren Temperatur von 15 bis 20° unterbrochen. Die geeignetste Lage der Trockenräume ist die Nordseite. Die darin so weit als möglich ausgetrockneten Leimtafeln werden zuletzt gewöhnlich noch in einer stark geheizten Trockenstube auf den erforderlichen Grad der Härte gebracht. Den trockenen Tafeln pflegt man schliesslich dadurch Glanz zu geben, dass man dieselben in heisses Wasser taucht, mit einer benetzten Bürste abbürstet und dann von Neuem trocknet.

Knochenleim. II. Der Knochenleim, welcher aus dem Knochenknorpel entsteht, der fast den dritten Theil (32,2 Proc.) vom Gewicht der Knochen ausmacht, kann aus den Knochen durch Behandlung derselben mit gewissen Säuren und darauf folgendes Schmelzen oder durch Hochdruckdämpfe gewonnen werden. Die Darstellung des Knochenleimes mittels Salzsäure ist das gewöhnliche Verfahren.

Die Darstellung des Knochenleimes (sog. Patentleim) zerfällt in: a) Die Entfettung der Knochen geschieht durch Auskochen derselben in einem Kessel. Das Knochenfett begibt sich auf die Oberfläche und kann abgeschöpft werden. Um an Brennstoff möglichst zu sparen, nimmt man die ausgekochten Knochen durch Rechen aus der heissen Flüssigkeit und ersetzt sie durch frische Knochen, bis die Abkochung gallertartig wird. Letztere wird als Viehfutter oder als Dünger verwendet. Zuweilen werden die Knochen mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff entfettet. b) Die Extraction der entfetteten Knochen mittels Salzsäure. Nach der Entfettung und dem Abtropfenlassen bringt man die Knochen in Körbe und letztere in hölzerne Standgefässe, welche so hoch sind, dass die Körbe bis zur Hälfte der Höhe in dieselbe einragen, hängt letztere an Stäbe oder Querbalken und setzt die Knochen der Einwirkung einer auf 1,05 spec. Gewicht (10,6 Proc. ClH) gebrachten Salzsäure aus. Auf 10 Kilogrm. Knochen rechnet man 40 Liter Salzsäure von der angegebenen Stärke. In der Säure lässt man die Knochen bis zu ihrer völligen Erweichung, was man daran erkennt, dass die Knochen durchscheinend geworden sind und nach allen Richtungen hin gebogen werden können; sodann werden sie herausgenommen und nach dem Abtropfenlassen in fliessendes Wasser gebracht, hierauf in ein Gefäss mit Kalkwasser mehreremal eingetaucht und nochmals gewaschen. Nach dieser letzten Behandlung sind die Knochen zum Versieden genügend vorbereitet. Die salzsaure Lösung der anorganischen Knochenbestandtheile wird mit einem Gemisch von Aetzkalk und kohlensaurem Kalk gesättigt, wobei Calciumphosphat mit einem Gehalte von 18 bis 20 Proc. Phosphorsäure ausfällt, welches zur Herstellung von Düngerpräparaten Verwendung findet. c) Die Ueberführung des Rückstandes in Leim. Die vollkommen oder nur theilweise getrocknete Knochensubstanz (der Knorpel) wird in ein hohes Fass gefüllt, welches einen oder mehrere Senkböden enthält, mit einem gut schliessenden Deckel und am Boden mit einer Ablassöffnung ver-

sehen ist. Die Knochensubstanz wird auf dem aus einem Lattengitter bestehenden Senkboden ausgebreitet. Durch eine passende Oeffnung im Deckel wird aus einem einfachen Destillirkessel (einer Branntweinblase) Wasserdampf eingeleitet. Kurze Zeit nach dem Einströmen des Dampfes läuft ein Strom flüssiger Gallerte aus dem Ablassrohre, welche gewöhnlich so concentrirt ist, dass sie sogleich in die Kästen abgegossen werden kann, worin sie zu den Blöcken erstarrt, aus denen die Leimtafeln geschnitten werden. Kommt nach einigen Stunden dünnere Gallerte, so öffnet man den Behälter und bringt die aufgequollenen Leimklumpen mit der nicht genügend concentrirten Gallerte in einen kupfernen Kessel, um unter Kochen und Umrühren vollends aufzulösen. Nachdem die Flüssigkeit die gehörige Consistenz erreicht, giesst man sie in die Formen und verfährt übrigens wie bei der gewöhnlichen Darstellung von Leim. Das in dem Knorpel in kleiner Menge noch zurückgebliebene Calciumphosphat gibt dem Knochenleim ein milchiges Ansehen, das häufig noch durch Zusatz von Barytweiss, Zinkweiss, Bleiweiss, Kreide oder Thon vermehrt wird. Bei der Analyse von zwei amerikanischen Leimsorten besserer Art erhielt Hayes (1874) folgende Resultate:

Wasser (bei 100° entweichend) . .	16,70 Proc.	16,28 Proc.
Gelatine	79,85	80,42
Calciumcarbonat	1,42	1,33
Calciumsulfat	0,41	0,34
Magnesiumphosphat	0,35	0,31
Alkalisalze	0,17	0,12
Kieselerde, Eisenoxyd	0,09	0,08
Zinkoxyd	1,01	1,12

Flüssiger Leim. III. Flüssiger Leim. Wenn man Leim mit einem gleichen Gewicht Wasser und einer kleinen Menge Salpetersäure behandelt, so erhält man eine Lösung, die noch alle Klebkraft des angewendeten Leimes besitzt, aber die Eigenschaft zu gelatiniren eingebüsst hat. Auf diesem Verfahren beruht die Darstellung des flüssigen Leimes, der sich bereits allgemein in Deutschland eingebürgert hat. Nach Dumoulin's Vorschrift löst man 1 Kilogrm. Kölner Leim in 1 Liter Wasser und setzt zu der Lösung nach und nach 0,2 Kilogrm. Salpetersäure von 36° B. hinzu. Nachdem die stürmische Entwickelung von salpetrigen Dämpfen vorüber ist, lässt man die Flüssigkeit erkalten. Einen noch vorzüglicheren flüssigen Leim als der ist, welchen man bei Behandlung festen Leimes mit Salpetersäure erhält, gewinnt man, indem man wasserhelle sogenannte Gelatine oder guten Kölner Leim im Wasserbade mit einer gleichen Menge starkem Essig, ein Viertheil Alkohol und ein klein wenig Alaun auflöst. Unter dem Einflusse des Essigs behält dieser Leim auch in kaltem Zustande seine Flüssigkeit bei. Nach Knaffl stellt man vorzüglichen flüssigen Leim durch 10 bis 12stündiges Erwärmen einer Lösung von 3 Th. Leim in 8 Th. Wasser mit 0,5 Th. Salzsäure und 0,75 Th. Zinkvitriol bei 80 bis 85° Temperatur dar. Er ist sehr bequem bei einer grossen Anzahl kleiner Arbeiten, die keinen sehr guten Klebstoff erheischen, denn er ist stets für den Gebrauch bereit und hält sich unbegrenzt lange. Die Fabrikanten falscher Perlen brauchen ihn in grosser Menge, ferner dient derselbe zum Festkitten von Perlmutter, Horn u. dgl. in Holz und Metall.

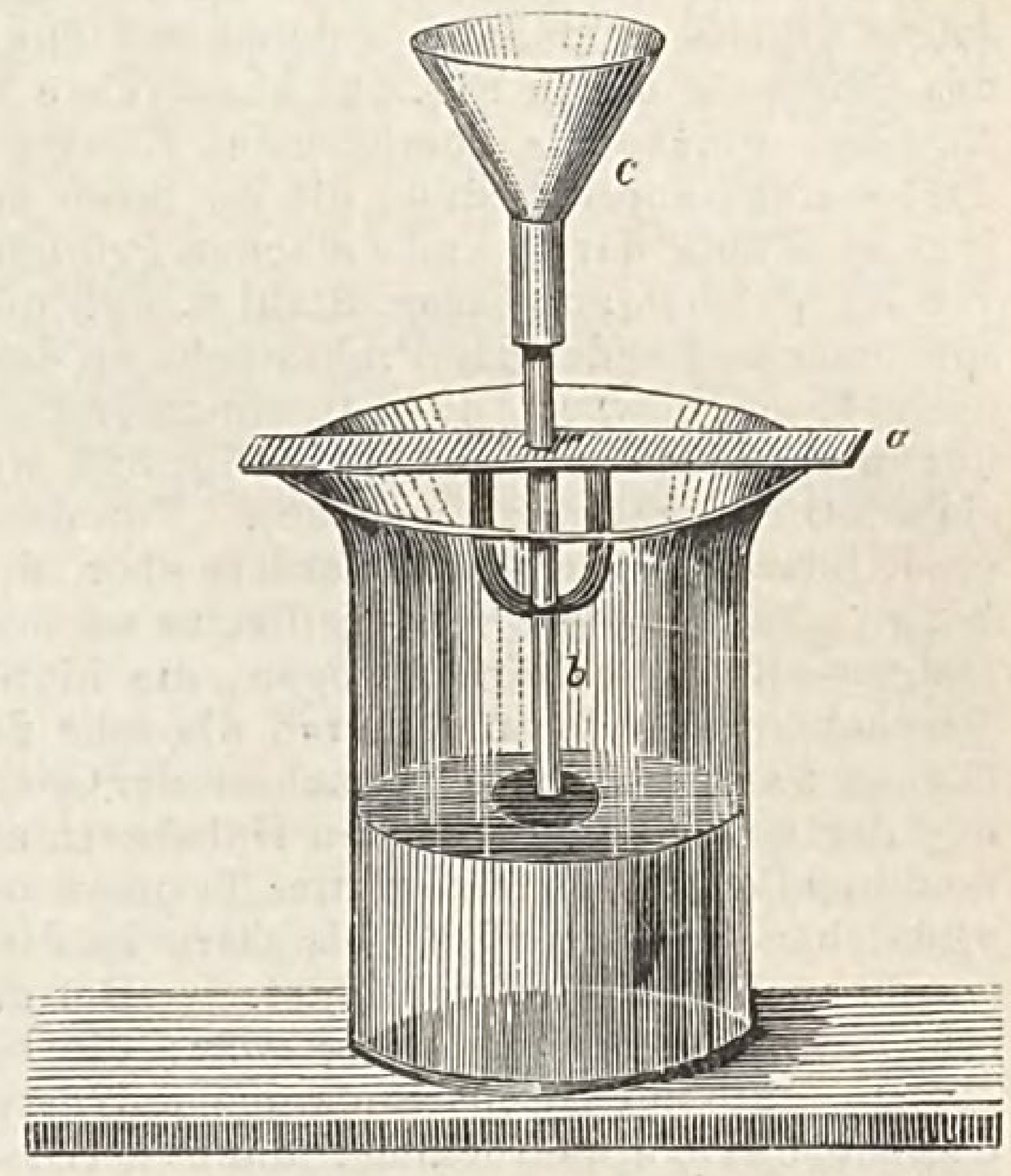
Leimprobe. Prüfung der Güte des Leimes. Der Leim lässt sich auf seine Güte zwar am zuverlässigsten durch einen versuchsweisen Gebrauch prüfen, doch zeigt er schon von aussen gewisse Eigenschaften, nach denen sein Werth annähernd beurtheilt werden kann. Man verlangt von einem guten Leim, dass er gleichmässig hellbraun oder bräunlichgelb sei, keine Flecken zeige, glänzend, wenn kein Zusatz von Mineralsubstanzen stattgefunden, klar, durchscheinend, spröde und hart sei, an der Luft trocken bleibe, beim Biegen kurz abbreche, einen glasartig glänzenden Bruch gebe, in kaltes Wasser gelegt, selbst nach 48stündiger Digestion, nur aufquelle, aber nicht zerfliesse. Ein splitteriger Bruch deutet auf unvollkommen geschmolzene sehnige Theile. Die Bindekraft und Zähigkeit des Leimes sucht man oft durch Zusatz von erdigen Pulvern zu erhöhen. Dies ist z. B. bei dem russischen Leim der Fall, welcher seine undurchsichtige weisse Farbe einem Zusatz von Bleiweiss, Bleisulfat, Zinkweiss oder Kreide verdankt, welche in der Menge von 4 bis 8 Proc. dem Leime zugesetzt werden. Neuerdings dient häufig das Barytweiss als Zusatz. Auch mit chromsaurem Blei versetzter gelber Leim kommt im Handel vor. Sehr häufig finden sich Leimsorten, die, von völlig gleichen äusseren Eigenschaften, trotzdem bei ihrer Anwendung einen ganz verschiedenen Grad von Bindevermögen kundgeben. Es sind deshalb von verschiedenen Technikern Leimprüfungsmethoden vorgeschlagen worden, die theils auf chemischen, theils auf physikalischen Eigenschaften beruhen.

Chemische Prüfungsmethoden. Von der Ansicht ausgehend, dass die Güte eines Leimes, abgesehen von dessen Ursprunge, abhängig sei von seinem Gehalte an Leimsubstanz oder Glutin und der Abwesenheit fremder Stoffe, welche seine Bindekraft schwächen, bestimmte Graeger

die Menge des Glutins durch Fällen der Leimlösung mit Tannin. Aus dem Gewichte des Leimtannates (dessen Zusammensetzung er in 100 Th. zu 42,74 Th. Glutin und 57,26 Th. Tannin annahm) ward der Gehalt des Leimes an reinem Glutin berechnet. Aehnlich ist das Verfahren von Risler-Beurat. Beiden ist der Vorwurf zu machen, dass eine Leimlösung mit Gerbsäure nicht so vollständig ausgefällt werden kann, dass das abgedampfte Filtrat nicht beim Erhitzen den eigenthümlichen Leimgeruch gezeigt hätte. Aber die vollständige Fällung des Leimes auch zugestanden, so hat man doch, da die Constitution des Leimes noch nicht bekannt ist und derselbe höchst wahrscheinlich ein gemengter Stoff ist, in der chemischen Leimprobe keine Bürgschaft dafür, dass in der That die Menge der an Tannin gebundenen Substanz in geradem Verhältniss zur Bindekraft des Leimes stehe.

Mechanische Prüfungsmethoden. Lipowitz löst 5 Th. des Leimes in so viel heissem Wasser auf, dass das Gewicht der Lösung 50 Th. beträgt und lässt diese Lösung bei 18⁰ zwölf Stunden lang stehen, damit sie gelatinire. In einem offenen Glase (Fig. 323) von stets gleicher Weite setzt der Verf. auf den Rand desselben das aus Blech gefertigte Bänkchen *a*, durch dessen Mitte der Draht *b* führt, an dessen unterm Ende ein napfförmig gelegenes Blech mit der convexen Seite nach aussen gelöthet ist. Der Draht mit dem Blech wiegt 5 Grm. und bewegt sich willig in der Bank *a*. Ein aufzusetzender Trichter *c* wiegt ebenfalls 5 Grm.; in den Trichter kann man bis zu 50 Grm. feine Schrotkörner schütten. Je nach der grösseren Fähigkeit des Leimes, consistentere Gallerte zu bilden, wird auch das Instrument um so mehr beschwert werden müssen, um in die Gallerte einzusinken; woraus sich die Bindekraft des Leimes beurtheilen lässt.

Fig. 323.



Karmarsch leimte einfach zwei Stücke Holz zusammen und bestimmte dann das Gewicht, welches zum Zerreissen des Holzes erforderlich war. Nach Weidenbusch werden Gypsstäbe mit Leim getränkt und dann zerbrochen. Nach Bauschinger wurden 2 Stück Rothbuchenholz so aufeinandergelegt geleimt, dass ihre Fasern parallel liefen und jedes um 1 Centim. über das andere hervorsprang, so dass die verleimte Fläche 10 zu 10 = 100 Quadratcentim. gross war (Fig. 324). Nach gehörigem Trocknen wurden diese Probestücke in den Abscheerungsapparat der Werder'schen Prüfungsmaschine so eingespannt, dass die scheerenden Kanten der Stahlbacken desselben in die von den vorspringenden Theilen der Holzstücke gebildeten einspringenden Winkel, also gerade am Ausgang der Leimfuge eingriffen (Fig. 325). Indem man dann jene Kanten durch eine allmählich gesteigerte und gemessene Kraft gegen einander zu bewegen suchte, wurden zuletzt die beiden Holzstücke in der verleimten Fläche über einander weggeschoben und auf diese Weise die Bindekraft des Leimes durch die, in der verleimten Fläche stattfindende Schubfestigkeit gemessen, welche durch einfache Division in Kilogrammen und Quadratcentimetern ausgedrückt werden kann. Die Trennungsflächen der Holzstücke zeigten hierbei, dass meistens der Leim vom Leim getrennt worden war, und nur manchmal auch Theile von dem Holze mit

Fig. 324.

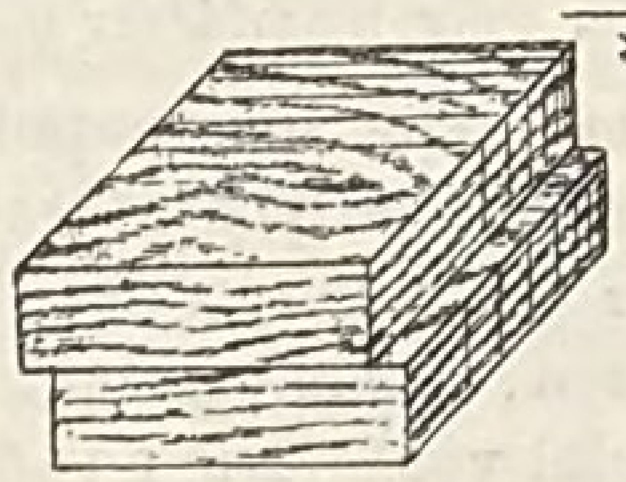


Fig. 325.

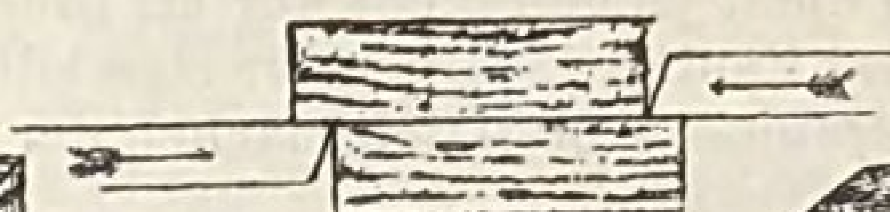
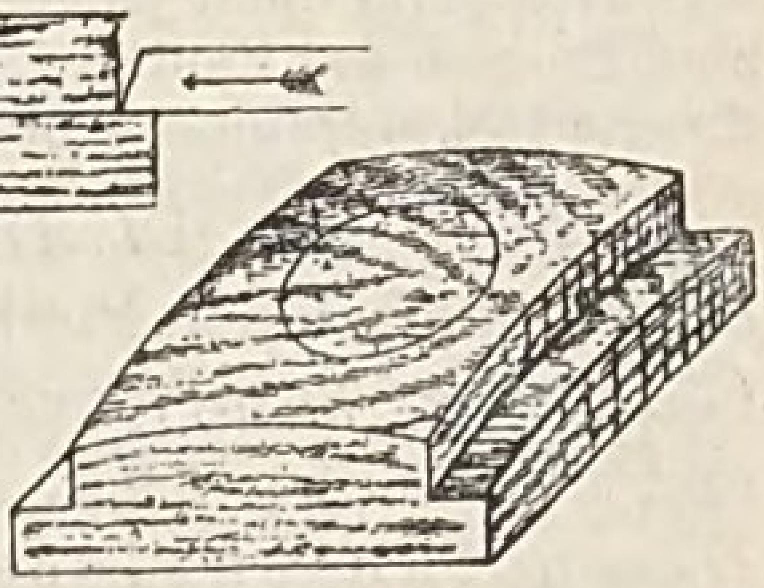


Fig. 326.



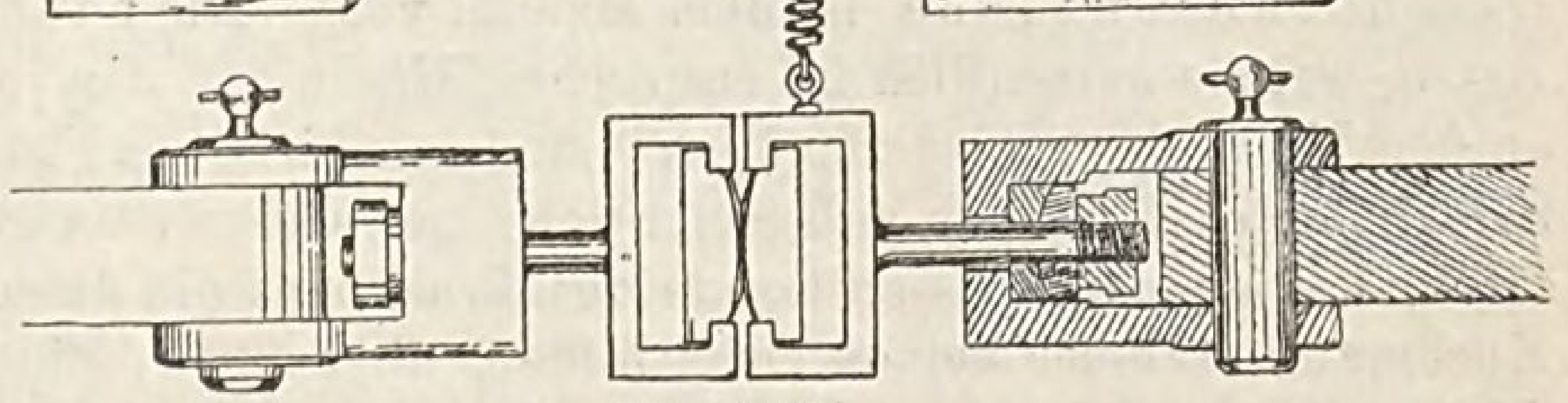


Fig. 327.

herausgerissen wurden, niemals aber der Leim vom Holze gelöst werden konnte. Wenn man bedenkt, dass bei einigermaassen guter und richtiger Verleimung der Leim in die Poren des Holzes eindringt, so leuchtet ein, dass er nach seiner Erhärtung so fest darin haften bleiben muss, dass entweder das Holz vom Holz oder der Leim vom Leim reisst, wenn die vereinigten Holzstücke gewaltsam wieder getrennt werden. Dies wird auch in der Praxis immer so vor sich gehen, und deshalb sind Versuche, wie die obigen, wo immer eigentlich nur die Schubfestigkeit des erhärteten Leimes gemessen wird, immerhin maassgebend für die Beurtheilung der Bindekraft des Leimes. — Zur Bestimmung der Zerreissfestigkeit wurden Bretter aus gutem, trockenem Buchenholz von 12 Centim. Breite, 4,5 Centim. Dicke und etwa 3 Meter Länge, allseitig gut abgehobelt, in 15 Centim. lange Stücke zerschnitten. Denselben wurde durch weitere Bearbeitung die vorstehende Form gegeben (Fig. 326), wobei der vordere Theil die Gestalt eines abgestumpften und sehr stumpfen Kegels von nur 0,5 Centim. Höhe erhielt. Die obere, kreisförmige Deckfläche desselben wurde gut eben abgerichtet und an mittelfeinem Sandpapier auf der Richtplatte abgeschliffen zu gleichem Zweck, wie oben bei den Versuchsstücken für Abscheerung. Mit diesen Kreisflächen, deren Grösse 36 Quadratcentim. betrug, wurden je zwei solche Stücke an einander geleimt und das so erhaltene Probestück, nach gehöriger Trocknung des Leimes in die in Fig. 327 abgebildete Vorrichtung eingespannt. Dieselbe besteht aus zwei Bratzen, welche die vorstehenden Ränder der Probestücke übergreifen und an deren Rücken Stäbe eingeschraubt sind, die an ihren entgegengesetzten Enden mittels Kugellagern in diejenigen Köpfe der Werder'schen Prüfungsmaschine eingespannt werden, welche zur Prüfung von Rundstäben aus Eisen, Stahl u. dgl. dienen. Der sicheren gleichmässigen Anlage der vorspringenden Ränder der Probestücke an den Innenflächen der Bratzen halber wurde die Vorderfläche jener schwach, d. h. in einem grossen Radius gewölbt, so dass die Anlage hauptsächlich nur in der Mitte stattfand (vgl. Fig. 326, wo diese Wölbung etwas übertrieben abgebildet ist, um sie deutlich sichtbar zu machen). Von den beiden siemlich schweren Bratzen ist die hintere auf eine Unterlage gelegt, die vordere aber, die dem Zuge ungehindert folgen können muss, aufgehängt. Indem diese letztere Bratze an dem in sie geschraubten Stab durch eine allmählich gesteigerte Kraft vorwärts gezogen, die hintere aber festgehalten wurde, musste schliesslich das Versuchsstück reissen. Durch die sehr flache Abdachung der sich gegenüberstehenden Kegelflächen war ein rasches Anwachsen der Querschnitte durch das Holz von der Leimfläche ab erzielt und den zunächst anliegenden Holzfasern also ein grösserer Halt gesichert. In der That erfolgte fast in allen Fällen ein glattes Trennen des Leimes vom Leim, und nur bei einzelnen Stücken verblieben einige wenige Holzfasern in den Bruchflächen. Ein Trennen des Leimes vom Holz wurde auch hier nie beobachtet. — Der mit Wasser aufgeweichte Leim wurde im Wasserbade erhitzt bis die Lösung erfolgt war; die besseren Leime gebrauchen zur Erzielung einer zum Leimen günstigen Consistenz mehr Wasser als die schlechten. Die geleimten Probestücke werden 5 Tage getrocknet, dann zerrissen. Die Bindekraft verschiedener Proben betrug beim Abscheeren 38 bis 75 Kilogrm., beim Zerreissen 14 bis 37 Kilogrm. auf 1 Quadratcentimeter.

Der Leim dient jedoch nicht nur als Bindemittel, sondern auch in der Handpapierfabrikation zum Leimen des Papieres, ferner zur Herstellung der elastischen Buchdruckwalzen und der Masse für die Hektographen, zum Dichtmachen der Petroleumfässer u. s. w.

Fischleim. IV. Der Fischleim. Die innere pulpose und vasculäre Haut der Schwimmblase der Fische aus der Ordnung der Knorpelganoiden, zu denen die Hausen *(Accipenser huso)*, der gemeine Stör *(A. sturio)*, der Wardick *(A. Güldenstaedti)* und der Sterlet *(A. stellatus)* gehören, kommt im getrockneten Zustande unter dem Namen Hausenblase in dem Handel vor. Die aus den Stören, so wie verwandten Arten, welche namentlich im caspischen Meere und den in dasselbe mündenden Flüssen, an den Ufern des schwarzen Meeres und in sibirischen Flüssen vorkommen, gewonnenen Schwimmblasen werden aufgeschnitten, gewaschen, ausgespannt und der Sonne ausgesetzt, bei einem gewissen Grade des Trocknens die äussere Muskelhaut, welche beim Kochen mit Wasser keinen Leim bildet, abgezogen, die innere Haut auf verschiedene Weise geformt (Kränze, Lyraform, Blätter), behufs der Bleichung den Dämpfen von brennendem Schwefel ausgesetzt und darauf völlig in der Sonne ausgetrocknet (vgl. J. 1879. 1127).

Nach den verschiedenen Ländern, in denen die Hausenblase gewonnen wird, unterscheidet man russische (die beste Sorte ist die von Astrachan), nordamerikanische (von *Gadus melucius*), ostindische (von *Polynemus plebejus*, theils in Blättern, theils in Beuteln als ganze

Schwimmblase vorkommend), von der Hudsonsbay (von Störarten herrührend; Zungenhausenblase), brasilianische (wird, wie es scheint, von *Silurus*- und *Pimeladus*-Arten gewonnen und kommt in Pfeifen, Klumpen und Scheiben vor), deutsche Hausenblase (wird in Hamburg aus der Schwimmblase des gemeinen Störes gewonnen). In den Donaufürstenthümern kocht man die Haut, die Blasen, die Gedärme und Magen von Knorpelfischen zu einer steifen Gallerte, schneidet sie in dünne Blätter, welche man trocknet und zusammenrollt, wie die Hausenblase, und als solche in den Handel bringt. Bei der Anwendung hat man zu unterscheiden zwischen Fischleim und Hausenblase. Ersterer unterscheidet sich, wenn sorgfältig bereitet, in keiner Weise von dem aus Knochen oder Haut dargestellten Leim, die Hausenblase aber, welche kein Leim ist, sondern erst durch Kochen in Leim übergeht, besteht aus Fäden, die, wenn man sie in Wasser löst, wohl anschwellen, aber nur zum Theil lösen; die aufgequollenen Fäden haben ihre Structur beibehalten, was für die Anwendung der Hausenblase zum Klären von Wein, Bier u. dergl. von Wichtigkeit ist, insofern die Fasertheile gewissermaassen ein zusammenhängendes Netz bilden, in welches sich die niedergeschlagenen und trübenden Theile festsetzen. Es hat sich gezeigt, dass zum Klären mit Hausenblase die Gegenwart der Gerbsäure vortheilhaft ist, da dieselbe ein Zusammenziehen der Hausenblasefäserchen bewirkt, wodurch jede in der zu klärenden Flüssigkeit suspendirte Substanz eingehüllt wird und nur der klaren Flüssigkeit abzulaufen gestattet ist. Die Klärung mit Hausenblase ist demnach eine Art von Filtration, woraus folgt, dass die Hausenblase zu diesem Zweck weder durch Leim noch durch eine heissbereitete Hausenblaselösung ersetzt werden kann. Mit Ausnahme der Anwendung der Hausenblase zum Klären lässt sich dieselbe in allen übrigen Fällen, so in der Appretur der Seidenzeuge, durch Darstellung der Gelée in der Kochkunst, bei der Bereitung des englischen Pflasters, von Kitt u. dergl. durch die besseren Knochenleim- oder Gelatinesorten ersetzen. Vor etwa 15 Jahren brachte Rohart unter dem Namen *Ichtyocolle française* einen Ersatzstoff für Hausenblase in den Handel, welcher aus Blutfibrin unter Mitwirkung von Tannin erhalten wird.

Leimsurrogate und neue Fabrikate aus Leim.

V. Vor längerer Zeit sind drei neue Leimersatzmittel aufgetaucht, nämlich 1) der Kleberleim *(colle gluten)*, 2) der Eiweissleim *(colle vegétale ou albuminoïde)*, 3) der Caseïnleim *(colle caséine)*. Ersterer ist ein Gemisch von Kleber und gegohrenem Mehl und zeichnet sich durch eine sehr saure Beschaffenheit, jedoch durch geringes Klebevermögen aus. Der Eiweissleim ist ein durch angehende Fäulniss veränderter Kleber. Zu einer Darstellung wäscht man den auf gewöhnliche Weise erhaltenen Kleber mehrere Male mit Wasser, und setzt ihn einer Temperatur von 15 bis 25° aus. Unter diesen Umständen geräth der Kleber in Gährung, welche sich dadurch zu erkennen gibt, dass er bis zu einem gewissen Grade flüssig wird. Wenn dies soweit eingetreten ist, dass man leicht den Finger hindurch führen und ihn damit zertheilen kann, ist die Umwandlung beendet. Man giesst den flüssig gewordenen Kleber dann in Formen und bringt diese in einen auf 25 bis 30° erwärmten Raum; nach 24 bis 48 Stunden sind die oberen Schichten hart geworden; man nimmt dann die Täfelchen heraus, breitet sie, die hart gewordene Seite nach unten, auf Leinwand oder Drahtgewebe aus, bringt sie mit demselben wieder in den Trockenraum und lässt sie vollständig austrocknen, was in 4 bis 5 Tagen stattfindet. Der so dargestellte Eiweissleim kann nun beliebig aufbewahrt oder versendet werden. Die Auflösung in dem doppelten Gewicht Wasser ist die normale Flüssigkeit; man verdünnt sie mehr oder weniger, je nach der Anwendung, welche man davon machen will. Man kann den Eiweissleim benutzen: zum Leimen des Holzes statt des gewöhnlichen Leims, zum Kitten von Steingut, Porzellan, Glas, Perlmutter u. dgl., zum Zusammenkleben von Leder, Papier, Pappe u. dgl., als Schlichte in der Weberei, zum Klären von Flüssigkeiten, zur Appretur und zum Fixiren der Farben oder als Mordant in der Färberei und Druckerei statt des Eiweisses.

Der Caseïnleim (Käseleim) wird durch Auflösen von (fettfreiem) Caseïn in gesättigter Boraxlösung dargestellt. Man erhält so eine dickliche Flüssigkeit, welche sich durch grosses Klebvermögen auszeichnet, und in vielen Fällen, namentlich in der Kunstschreinerei und bei Portefeuillearbeiten die Stelle des Leimes vertreten kann. —

Durch Glycerin kann der Leim bleibend weich, elastisch und haltbar gemacht werden. Man lässt Leim im Wasser zergehen, welches in einem Wasserbade erhitzt wird, und zwar erwärmt man so lange, bis er ganz dick wird, worauf man das Glycerin zusetzt, beiläufig das gleiche Gewicht von dem angewandten Leim; man rührt das Gemisch gut um und fährt fort zu erhitzen, um das übrig gebliebene Wasser zu verdampfen, dann giesst man diese Masse in Formen und lässt sie vollkommen erkalten. Diese Substanz lässt sich zur Anfertigung von Schwärzwalzen für Buchdrucker, von Stempeln, elastischen Figuren zum Abformen von Gegenständen für die Galvanoplastik u. s. w. verwenden.

Phosphorfabrikation.

Allgemeines. Der Phosphor wurde 1669 von Brand in Hamburg aus dem Harne und 1769 von dem schwedischen Chemiker Gahn aus den Knochen isolirt, jedoch erst 1771 von Scheele aus den Knochen in vortheilhaftester Weise dargestellt, ist seit der Einführung der phosphorhaltigen Zündmittel ein technisch höchst bedeutsamer Stoff, kommt in verschiedenen Mineralien, doch nur in dem Apatit, Phosphorit und Staffelit, so wie ferner in den Knochen in solcher Menge vor, dass die Darstellung des Phosphors daraus vortheilhaft erscheint. Das Vorkommen des Phosphors in den (meisten) Eisenerzen ist gleichfalls von hohem technologischen Interesse [1]).

Die Darstellung des Phosphors. Wenn man vorläufig von den bis jetzt fruchtlos gebliebenen Versuchen absieht, den Apatit, gewisse Abarten des Phosphorits, die in ihrer reinsten Form bis zu 18,6 Proc. Phosphor enthalten, den Sombrerit und das Ferriphosphat zur Phosphorfabrikation zu verwenden, so bilden die Knochen gegenwärtig das alleinige Material, aus denen man mit Vortheil den Phosphor gewinnt.

Die Knochen enthalten in dem Zustande, wie sie der Fabrikant verwendet

im trocknen, aber ungebrannten Zustande	11	bis 12	Proc.	Phosphor
als Knochenkohle	16	„ 18	„	„
als weissgebrannte Knochen	20	„ 25,5	„	„

Die Zusammensetzung der Knochenasche ist nach zwei Analysen:

	1.	2.
Calciumcarbonat . .	10,07	9,42
Magnesiumtriphosphat	2,98	2,15
Calciumtriphosphat .	83,07	84,39
Fluorcalcium . . .	3,88	4,05

Nach dem gegenwärtig üblichen von Nicolas und Pelletier herrührenden Verfahren werden die Knochen in weissgebranntem Zustande mit Schwefelsäure zersetzt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$$

und das saure Calciumphosphat mit Kohle gemengt in geeigneten Gefässen erwärmt, wobei zunächst das saure Calciumphosphat unter Angabe von Wasser in Calciummetaphosphat übergeht:

$$CaH_4(PO_4)_2 - 2H_2O = Ca(PO_3)_2$$

hierauf wird bei weiterem Erhitzen bis zur Weissglut das Calciummetaphosphat in der Weise reducirt, dass $^2/_3$ des Phosphors des Calciumphosphates erhalten werden, $^1/_3$ aber im Rückstande verbleibt:

$$3Ca(PO_3)_2 + 5C_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 10CO + 4P.$$

Dort, wo die Phosphorfabrikation als selbständiger Industriezweig auftritt, gibt man fast überall die leimgebende Substanz der Knochen (fast $^1/_3$ des Knochengewichts betragend) verloren; wird dagegen die Gewinnung des Phosphors neben der Fabrikation von Knochenleim, Salmiak und Blutlaugensalz betrieben, so werden die (nicht gebrannten) Knochen nach ihrer Entfettung mittels Salzsäure ausgezogen, die zurückbleibende organische Knochensubstanz wird zur Fabrikation von Knochenleim (vergl. S. 761) verwendet, dagegen der in der Salzsäure gelöste phosphorsaure Kalk mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und zur Phosphordarstellung verwendet. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird auf Salmiak verarbeitet.

Das gewöhnliche Verfahren der Phosphorfabrikation zerfällt in folgende vier Operationen:

1) in das Brennen der Knochen und Zerkleinern der Knochenerde,
2) in das Zersetzen der Knochenerde durch Schwefelsäure und Eindampfen des sauren phosphorsauren Kalkes mit Kohle,
3) in das Destilliren des Phosphors,
4) in die Raffination und Aufbewahrung des Phosphors.

1) L. Bell (J. 1872. 22) gibt an, dass die jährliche Produktion von Clevelandeisen 30 000 Tonnen Phosphor enthalte, welcher in Düngerpräparate übergeführt, einen Werth von 6,3 Millionen Mark repräsentirt. Durch das neue Verfahren der Entphosphorung des Roheisens für die Bessemerstahlbereitung nach Thomas und Gilchrist (S. 38) ist die theilweise Gewinnung möglich geworden.

Weissbrennen der Knochen. 1) Der Zweck des Brennens der Knochen ist, alle organischen Bestandtheile vollständig zu zerstören. Die hierzu angewendeten Oefen haben gewöhnlich die Beschaffenheit der Kalköfen und zwar der mit ununterbrochenem Gange. Auf die Sohle des Ofens kommt eine Lage Holz, darauf die Knochen; man entzündet das Holz und unterhält durch Aufschütten von frischen Kohlen das Feuer. Die weissgebrannten Knochen werden durch eine von der Ofensohle ausgehende Oeffnung gezogen, während mit dem Anfüllen frischer Knochen fortgefahren wird. Ueber der Gicht des Ofens ist ein kegelförmiger Aufsatz von starkem Eisenblech angebracht, welcher die während des Brennens sich entwickelnden, höchst übel riechenden Gase in einen gut ziehenden Schornstein leitet. Noch besser ist es, die Gase möglichst vollständig zu verbrennen, wodurch zugleich an Brennmaterial gespart wird. 100 Kilogrm. frische Knochen liefern 50 bis 55 Kilogrm. weissgebrannter Knochen, die durch Walz- oder Pochwerke zertheilt und am vortheilhaftesten in ein grobes Pulver, dessen Korn Linsengrösse besitzt, verwandelt werden.

Zersetzen der Knochenerde durch Schwefelsäure. 2) Die zerkleinerten weissgebrannten Knochen werden durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Nach der Angabe von Payen nimmt man auf 100 Kilogrm. Knochenerde 100 Th. Schwefelsäure von 50 Proc. oder 1,52 spec. Gew. Die Zersetzung des Knochenmehles durch Schwefelsäure geschieht in mit Blei ausgefütterten Bottichen oder in ausgepichten (oder mit Theerasphalt inwendig überzogenen) Ständern aus Tannenholz. Die von dem Niederschlage abgezogene Lauge hat ein spec. Gew. von 1,05 bis 1,07. Der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt und die hierbei erhaltene schwächere Lauge mit der ersten in die zum Abdampfen bestimmten Bleipfannen gebracht. Die durch nochmaliges Auswaschen des Rückstandes in den Bottichen erhaltene Flüssigkeit wird statt des Wassers mit Schwefelsäure gemischt und zum Aufschliessen von frischer Knochenerde verwendet. Das Abdampfen der sauren Flüssigkeit bis auf 1,45 spec. Gew. geschieht in kleinen Pfannen, deren Boden auf eisernen Platten ruht; sie werden von dem abziehenden Feuer der Destilliröfen oder auch von dem Knochenbrennofen geheizt. Die zur erforderlichen Dichte gebrachte Lauge wird mit Holzkohlenpulver von Linsengrösse gemischt (auf 100 Th. Lauge 20 bis 25 Th. Kohle) und in gusseisernen Kesseln über Feuer getrocknet.

Die zur Trockne gebrachte Masse besteht aus saurem Calciumphosphat, Kohle und Wasser (von letzterem 5 bis 6 Proc). Bei Beginn der Einführung der Phosphorfabrikation war man der Meinung, die Phosphorsäure befände sich darin in reinem Zustande und habe all' ihren Kalk an die Schwefelsäure abgegeben. Später fanden Fourcroy und Vauquelin, dass aus dem Calciumtriphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, wie es in der Knochenasche sich findet, nur saures Calciumphosphat, $CaH_4(PO_4)_2$ geworden sei; sie wurden deshalb zu dem Vorschlage veranlasst, eine grössere Menge Schwefelsäure anzuwenden, um, wie sie meinten, dem Calciumphosphat eine grössere Menge Calcium zu entziehen. Diese Ansicht wurde von Javal widerlegt, welcher nachwies, dass die reine Phosphorsäure mit Kohle gemengt wenig oder keinen Phosphor gebe, da sie sich schon bei einer Temperatur verflüchtigt, die niedriger ist als die zu ihrer Zersetzung erforderliche, und somit der reducirenden Einwirkung der Kohle sich entzieht[1]). Die Gegenwart des Wassers in dem Gemenge ist die Ursache, dass während der Destillation ausser Kohlenoxyd auch Kohlenwasserstoffe und Phosphorwasserstoff auftreten.

1) Nichtsdestoweniger glaubt T. Readman (J. 1879. 338) annehmen zu müssen, dass die auf Phosphor verarbeiteten natürlichen Phosphate durch Schwefelsäure nicht nur zu saurem Phosphat, sondern vollständig zu Gyps und freier Phosphorsäure zersetzt werden und zwar in grossen mit mechanischen Rührvorrichtungen versehenen Cylindern durch eine Schwefelsäure von 110 bis 115° Tw. Man scheidet dann den gebildeten Gyps durch Filtration ab, dampft das Filtrat auf 80 bis 90° Tw. ein, mischt es dann mit grober Holzkohle und trocknet in einem Muffelofen. Das getrocknete Gemisch unterwirft man in Retorten einer Temperatur bis zu voller Rothglühhitze, wobei der dampfförmig freiwerdende Phosphor durch ein angefügtes Eisenrohr nach der mit Wasser gefüllten Vorlage entweicht.

Destillation des Phosphors. 3) Das Erhitzen des Gemenges des sauren Calciumphosphates mit Kohle (sogenannte Masse) behufs der Destillation des Phosphors geschieht in Retorten aus feuerfestem Thone, die grosse Aehnlichkeit mit den zum Brennen der Nordhäuser Schwefelsäure dienenden haben. Die zum Erhitzen dieser Retorten dienenden Oefen sind Galeerenöfen, ähnlich den in den Vitriolbrennereien. Ein solcher Ofen enthält 24 Retorten, nämlich 12 auf jeder Seite. Der untere hintere Theil der Retorten liegt auf der einen Seite des Feuerraumes auf; der vordere Theil oder ihr Hals geht an der entgegengesetzten Seite durch eine Oeffnung heraus, welche nur lose vermauert wird. Durch diese Oeffnung bringt man überhaupt die Retorte in gehöriger Lage in den Ofen und auch aus ihm heraus. Zwischen je zwei Retorten bleibt ein freier Raum von 12 bis 15 Centim., damit die Flamme zwischen denselben hindurch gehen kann. Wie bereits angeführt, ist das Ergebniss der Einwirkung der Wärme zunächst die Ueberführung des sauren Calciumphosphates, $CaH_4(PO_4)_2$ in Calciummetaphosphat, $Ca(PO_3)_2$, welches dann bei gesteigerter Hitze $^2/_3$ seines Phosphors abgibt, während $^1/_3$ als Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$ zurückbleibt.

Die Vorlagen, deren man sich in Deutschland bediente, sind von Thon angefertigt und mit Bleiglasur versehen; der eine Theil derselben ist ein oben offenes cylindrisches Gefäss, der andere Theil ragt in den ersteren etwa 10 Centimeter hinab und liegt durch einen deckelartigen Vorsprung auf ihm auf; oben endigt er in eine Oeffnung, welche einen kurzen Hals bildet. Zwischen diesem Halse und dem Rande, welcher in das untere Gefäss taucht, ist eine Röhre eingesetzt, die mit diesem Theil ein Stück ausmacht; sie hat am hervorragenden Ende einen so grossen Durchmesser, dass sie den Retortenhals bequem aufnehmen kann; innerhalb des Gefässes springt diese Röhre etwa 10 Centimeter vor, so dass sie durch Wasser gesperrt werden kann, und in demselben eintaucht, wenn der andere Theil der Vorlage damit gefüllt ist. Die Retorten werden mit 6 bis 9 Kilogrm. der zu destillirenden Masse angefüllt, die Nischen werden mit Ziegeln zugesetzt, mit Lehm bestrichen und während der Ofen langsam durch ein schwaches Feuer angewärmt wird, legt man die Vorlagen mit Wasser angefüllt vor. In jede Vorlage wird ein kleiner Blechlöffel eingesetzt, an einem Draht befestigt, welcher dem Löffel als Stiel dient. Nach 6 bis 8 Stunden allmählich verstärkter Feuerung hat sich das in der Masse noch befindliche Wasser zum Theil verflüchtigt, zum Theil mit der Kohle zu Kohlenwasserstoffgas und Kohlenoxydgas umgesetzt, ausserdem entweicht Schwefligsäure; nach dieser Zeit erscheinen brennbare Gase, die sich von selbst entzünden; diese Gase bestehen aus Kohlenoxyd und Phosphorwasserstoffgas, vielleicht auch zum Theil aus mit Phosphordampf gesättigtem Kohlenoxydgas. Anfänglich brennen sie mit hellleuchtender weisser Flamme, später mit bläulichgrünem Schein. In diesem Stadium verkittet man die Fugen zwischen Vorlagen und Retorten mit Lehm, so dass nur eine kleine Oeffnung bleibt, welche zum Entweichen von Gasen dient und die man mittels eines Drahtes offen zu erhalten sucht. Damit die sich entwickelnden Gase, welche die Gesundheit der Arbeiter beeinträchtigen, möglichst schnell entfernt werden, sind die Vorlagen der ganzen Ofenlänge nach mit nach oben aufzuschlagenden dachartigen Bretterverschlägen versehen, aus deren Mitte ein Rauchfang aus Holz die Gase durch das Dach nach aussen führt. Die Destillation des Phosphors beginnt, sobald an der offen gehaltenen Fuge am Retortenhalse etwas rothe Masse (amorpher Phosphor) sich ansetzt, wodurch die Fuge verengt oder verstopft wird, in deren Folge in der Vorlage Blasen wahrzunehmen sind, die sich von selbst entzünden. Sobald aus der Fuge die entzündlichen Gase austreten, setzt man in die Vorlage die oben erwähnten Blechlöffel so ein, dass der in der Röhre der Vorlage sich verdichtende Phosphor in die Löffel tropft. Den Gang der Destillation beurtheilt man am besten an der Menge von Phosphor, die in einem gewissen Zeitraume in die Löffel tropft; man hebt letztere von Zeit zu Zeit so weit empor, dass man ihren Inhalt sieht und leert denselben unter dem Wasserspiegel aus, so dass man den noch ferner übergehenden Phosphor immer wieder besonders erhält und folglich im Stande ist, die übergegangene Menge zu beurtheilen. Die Entwicklung brennbarer Gase hört, nachdem sie einmal begonnen hat, während der Dauer der Operationen keinen Augenblick mehr auf; wenn man die besprochene Fuge offen erhält, oder wenn man anstatt der Vorlagen Töpfe anwendet, die mit einem durchbohrten Knopfe zum Ausströmenlassen der Gase versehen sind, so ist ununterbrochen ein blaues Flämmchen wahrzunehmen. Während der Dauer der Destillation erhält man das Wasser in den Vorlagen einigermaassen kalt. Nachdem etwa 46 Stunden fortgeheizt und endlich fast die Weissglühhitze erreicht worden ist, nimmt die Menge des übergehenden Phosphors so ab, dass das weitere Feuern sich nicht mehr lohnt. Die Vorlagen werden nun abgenommen und der darin befindliche Phosphor, welcher in Folge von Beimengung von Siliciumphosphor, Phosphorcarburet,

amorphem Phosphor und andern allotropischen Modifikationen braun, roth, schwarz und weiss ist, in einen Bottich unter Wasser ausgeleert. Der Ofen wird nach dem vollständigen Erkalten aufgebrochen, die Retorten werden ausgenommen und mit Hülfe eines eisernen Spatels gereinigt, worauf man dieselben und den Ofen von Neuem beschickt. 100 Kilogrm. der in die Retorten gebrachten Mischung liefern etwa 14,5 Kilogrm. feuchten, rohen Phosphor, welcher nach dem Umschmelzen und Abtrocknen ungefähr 12,6 Kilogrm. wiegt.

Das von Fr. Wöhler empfohlene Verfahren der Phosphordarstellung aus einem Gemenge von Knochenmehl, Kohle und Sand, kann, selbst genügend feuerfeste Retorten und eine vollständige Zersetzung des Calciumphosphates durch die Kieselsäure angenommen, kaum zur vortheilhaften Phosphordarstellung im Grossen Anwendung finden, denn wie viel Phosphor wird man wohl mit derselben Brennstoffmenge erhalten, wenn man in die Retorte eine Masse bringt, welche nur ein Drittheil der Phosphorsäure enthält, die in der bisher angewendeten Masse enthalten ist, und ausserdem einen weiteren Zusatz, die Kieselerde, welche in der gewöhnlichen Mischung fehlt, während die neue Masse überdies zur Zersetzung eine weit höhere Temperatur, d. h. weit mehr Brennmaterial erfordert. Brisson hat Wöhler's Verfahren dahin abgeändert, dass er dem obigen Gemenge Soda zusetzt und die Masse in einem Schachtofen schmilzt[1]). Die Operation muss so geleitet werden, dass der frei gewordene Phosphor nicht mit der Luft in Berührung kommt, was in der Praxis nur schwer zu erreichen sein wird. Der Rückstand von der Phosphorbereitung ist ein vorzügliches Klärungsmittel, namentlich für Glycerin.

Raffination und Aufbewahrung.

4) Der durch Destillation gewonnene rohe Phosphor ist ein Gemenge von reinem Phosphor nebst Verbindungen desselben mit Kohle und Silicium, rothem und schwarzem Phosphor und verschiedenen anderen Unreinigkeiten. Um ihn zu reinigen, bediente man sich früher des Durchpressens des geschmolzenen Phosphors durch sämischgares Leder. Man verfuhr dabei auf folgende Weise: Man schlug den rohen Phosphor in ein Stück mit Wasser durchnetztes ölgares Leder ein, band dieses zu und legte den so erhaltenen Beutel *C* (Fig. 327) auf einen kupfernen Durchschlag, der in einem Gefäss sich befand, welches auf 50 bis 60° erwärmtes Wasser enthielt.

Fig. 327.

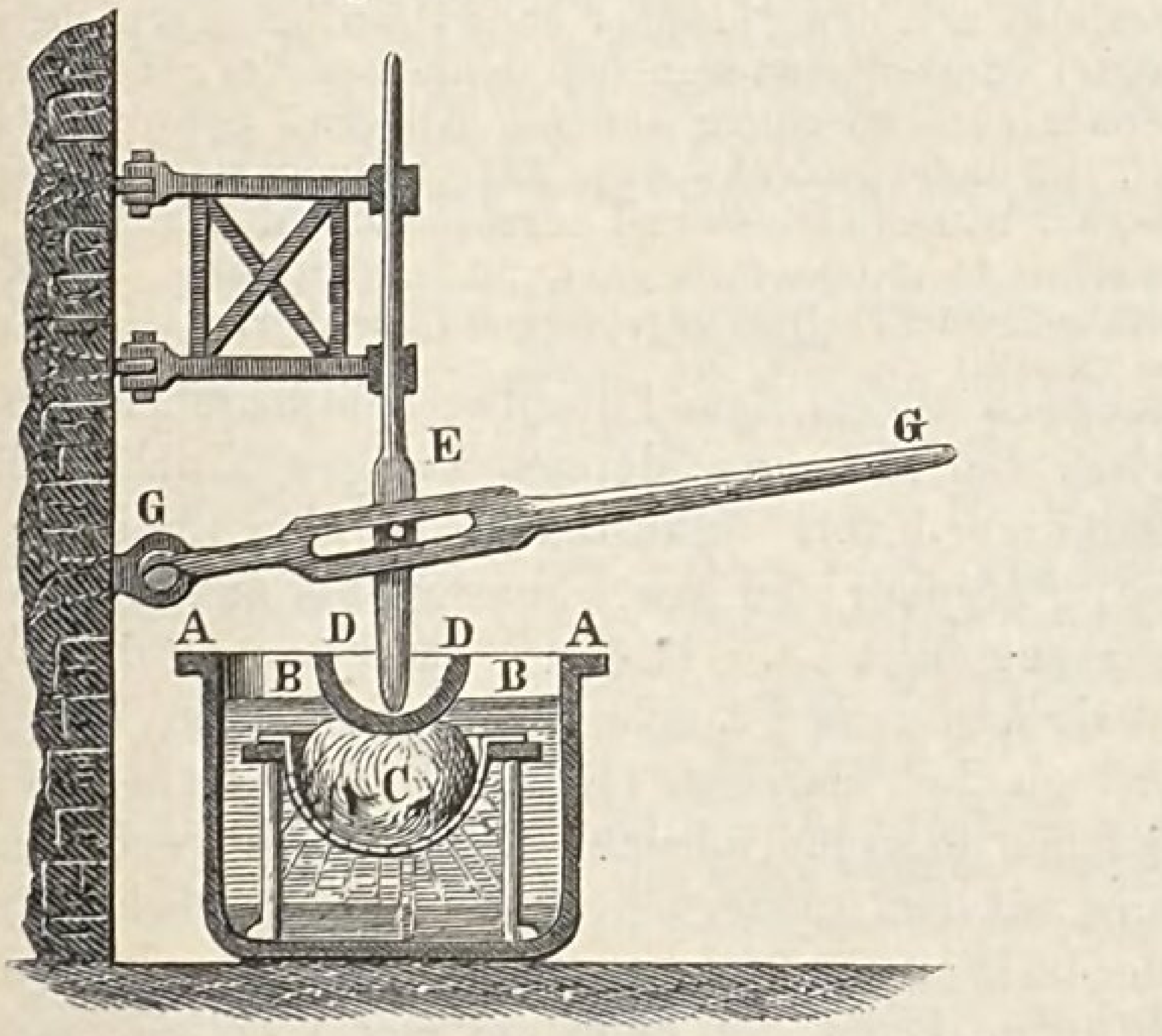


Fig. 328.

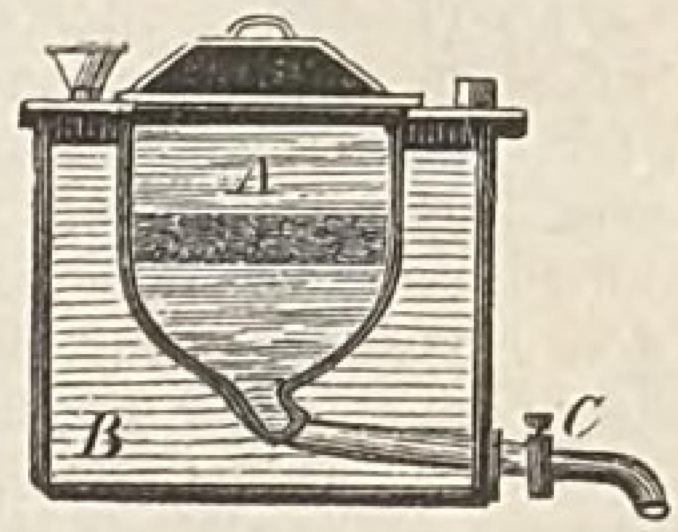
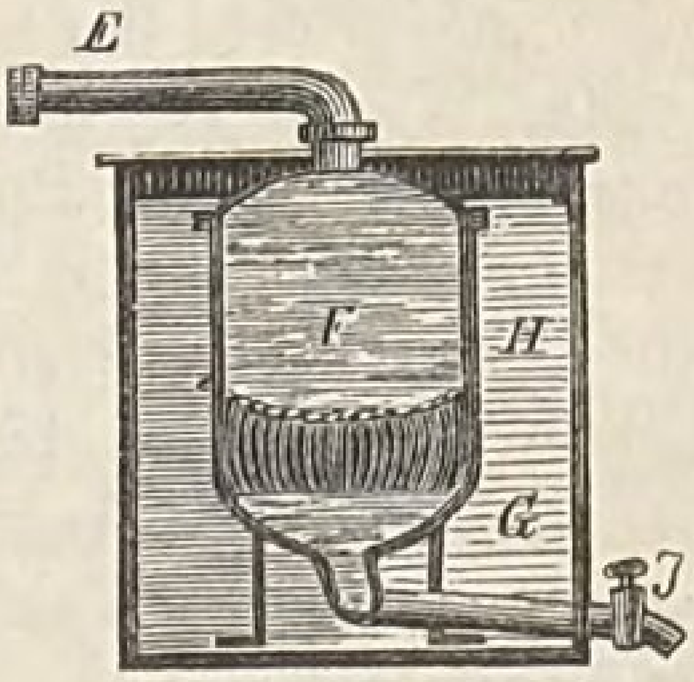


Fig. 329.



Sobald aller Phosphor geschmolzen war, brachte man eine Holzplatte *D* auf den Beutel und presste nun mittels der Pressstange *E* und des Hebels *G* den Phosphor durch das Leder hindurch. In neuerer Zeit reinigt man in den französischen Fabriken durch

1) E. Aubertin und K. Boblique liessen (J. 1868. 261) ein ähnliches Verfahren der Fabrikation von Phosphor sich patentiren. Wie man sagt (vgl. Monit. scientif. 1868. 715) soll übrigens Wöhler's Verfahren in der grossen Phosphorfabrik von Coignet *frères* in Lyon Anwendung finden.

Filtration über grob gepulverte Knochenkohle. Zu dem Ende breitet man die Kohle in dem Gefässe *A* auf dem durchlöcherten Boden 6 bis 10 Centim. hoch aus und füllt das Gefäss zu $^2/_3$ mit Wasser, dessen Temperatur durch das Wasserbad *B* (Fig. 328 und 329 S. 769) auf 60° erhalten wird. Der in das Gefäss *A* gebrachte rohe Phosphor schmilzt, filtrirt durch die Knochenkohle und fliesst durch den Hahn *C* und das Rohr *E* in das Gefäss *F*, welches mit Wasser gefüllt und durch das Wasserbad *G* erwärmt wird; bei *H* befindet sich ein mit sämischgarem Leder bedeckter durchlöcherter Boden, durch welchen der geschmolzene Phosphor mittels Wasserdruck gepresst wird. Der gereinigte Phosphor fliesst durch den Hahn *J* ab.

Nach einem zweiten Reinigungsverfahren bedient man sich poröser Platten aus Chamottemasse, welche in eiserne Cylinder gesenkt sind; in den Cylindern eingeführte gespannte Wasserdämpfe pressen den geschmolzenen Phosphor durch die porösen Platten. Um das Verstopfen der Poren der Platten zu verhüten, mengt man den rohen Phosphor vorher mit Kohlenpulver. Der (noch phosphorhaltige) Kohlenrückstand wird entweder in besonderen Retorten destillirt oder dem Retorteninhalte vor der Phosphorgewinnung beigemischt. Man soll nach dieser Methode von 100 Kilogrm. Phosphor 95 Kilogrm. gereinigten erhalten.

Gegenwärtig nimmt man allgemein das Reinigen des Phosphors durch Destillation desselben aus gusseisernen Retorten vor. Von diesen Retorten ist jede für sich in einem Ofen eingemauert und steht darin auf einem Dreifusse aus Schmiedeeisen. Am Halse der Retorte wird der Ofen mit losen Steinen vermauert. An derselben Stelle geschieht das Einsetzen der Retorte in den Ofen. Der Retortenhals taucht 15 bis 20 Millimeter tief in das Wasser ein, welches in einem Kübel vorgestellt wird und überläuft, sobald eine Portion Phosphor den Inhalt der Schale vermehrt. Der zu destillirende rohe Phosphor wird in einem kupfernen Kessel unter Wasser geschmolzen und mit 12 bis 15 Proc. seines Gewichtes angefeuchteten Sandes gemengt und dann in die Retorten gefüllt, in Mengen von 5 bis 6 Kilogrm. oder so viel, dass, wenn er schmilzt, die Retorte nicht überläuft. Das Vermischen des Phosphors mit feuchtem Sande geschieht, damit er sich während des Einfüllens und Einsetzens der Retorten nicht entzündet. Wasserfreier roher Phosphor gibt bei der Destillation 90 Proc. rectificirten Phosphor im günstigsten Falle. — In einer französischen Phosphorfabrik reinigt man den Phosphor ohne Destillation auf chemischem Wege, indem man in dem Kupferkessel, dessen man sich zum Schmelzen des rohen Phosphors bedient, auf 100 Kilogrm. Rohphosphor eine Mischung von 3,5 Kilogrm. Schwefelsäure und 3,5 Kilogrm. Kaliumdichromat bringt. Es findet ein schwaches Aufschäumen statt und der unter der grünen Flüssigkeit stehende Phosphor ist fast farblos und durchscheinend geworden, so dass er nach dem Auswaschen mit Wasser sofort in Stangenform gebracht werden kann. 100 Kilogrm. Rohphosphor geben nach diesem Verfahren 96 Kilogrm. gereinigten Phosphor.

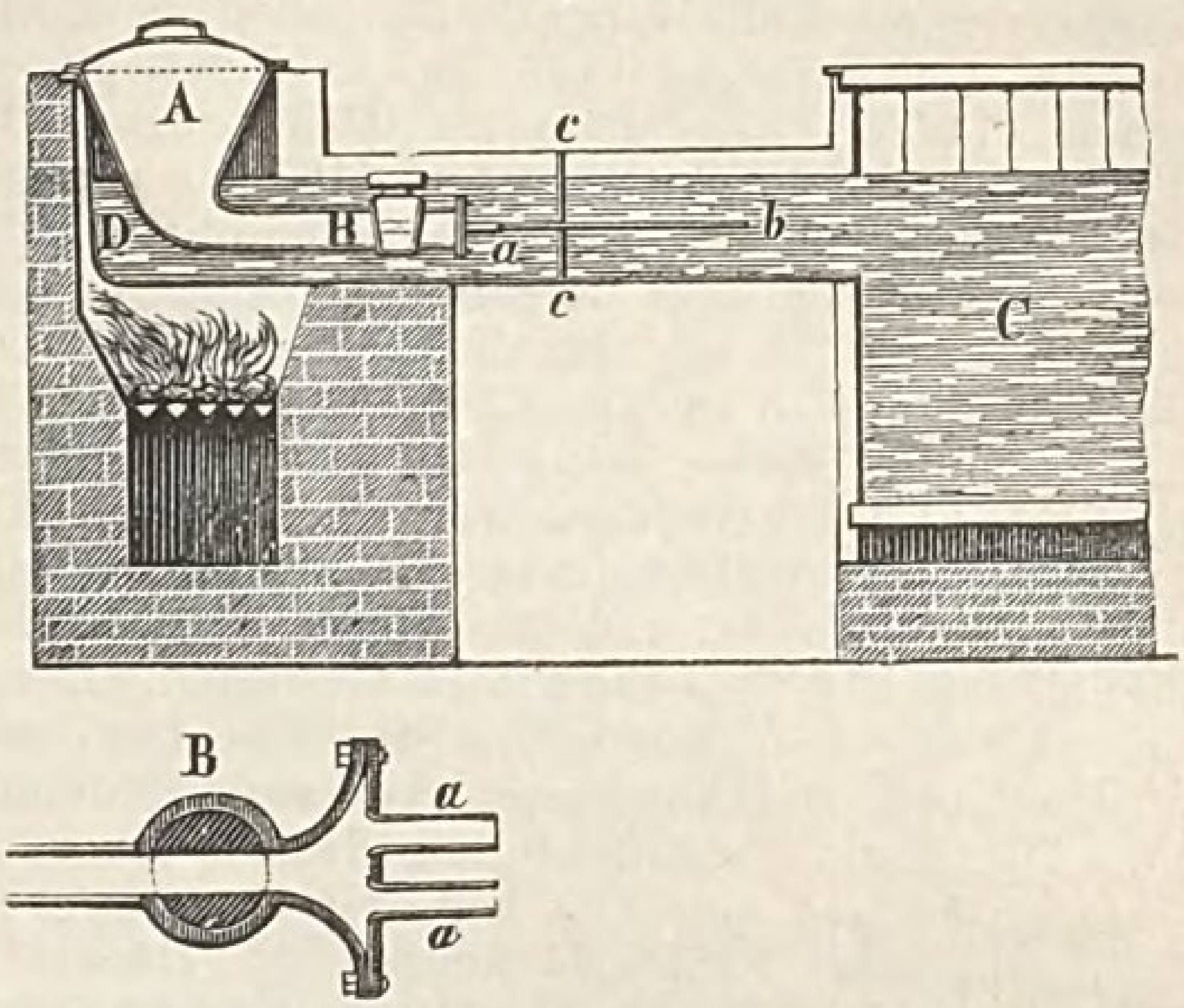
Formen des Phosphors.

5) Es bleibt nun noch übrig, dem Phosphor eine bequeme Form zu geben, welche seit Alters her in langen, dünnen Stangen besteht. Man erreicht dies, indem man ihn in Glasröhren formt. Man taucht das eine Ende der Röhre in den unter Wasser geschmolzenen Phosphor und saugt langsam am andern Ende, bis die Röhre fast ganz mit Phosphor angefüllt ist. Hierauf schliesst man die Oeffnung der Röhre mit dem Finger, nimmt sie heraus und taucht sie rasch in kaltes Wasser; der Phosphor erstarrt schnell und wird aus der Glasröhre mit Hülfe eines Holz- oder Glasstabes entfernt. In den französischen Phosphorfabriken findet dieses Verfahren heutzutage noch allgemeine Anwendung mit der Aenderung, dass jede Glasröhre, von denen 1 oder 2 Dutzend zur Verfügung des Formers stehen, oben mit einem eisernen Saugrohre versehen ist, in dessen Mitte ein Hahn sich befindet; der Arbeiter saugt durch das Saugrohr die Glasröhre voll, schliesst dann den Hahn und senkt das Rohr in kaltes Wasser; nachdem alle Röhren gefüllt sind, werden sie durch Oeffnen des Hahnes und Einführen eines Eisendrahtes geleert und hierauf von Neuem durch Ansaugen gefüllt. Hierzu dient in neuerer Zeit ein Wasseraspirator (nach Bunsen). Ein tüchtiger Arbeiter kann täglich über 100 Kilogrm. Phosphor in Stangenform bringen.

Ein anderes Verfahren, den Phosphor zu formen, ist von Seubert angegeben worden. Der von ihm angewendete Apparat (Fig. 330) besteht aus einem eingemauerten kupfernen Kessel, aus dessen flachem Boden ein oben offener Kanal von Kupfer gelöthet ist, der in dem Wasserbehälter *C* mündet. In dem Kessel befindet sich ein kupferner Trichter *A* mit horizontaler Röhre

B, welcher zur Aufnahme des Phosphors bestimmt ist und 8 bis 10 Kilogrm. desselben fasst. Der horizontale Theil des Trichters endigt mit dem Hahn *B* und neben diesem mit einer Erweiterung, an welche eine kupferne Platte, in der zwei Glasröhren *a* befestigt sind, angeschraubt wird. Der offene Kanal ist durch eine wasserdicht schliessende Scheidewand aus Holz *c* abgetheilt, welche die Mischung des Wassers in beiden Theilen des Kanals hindert und zugleich den Röhren *a b* zur Stütze dient. Der Trichter *A* wird nun mit Phosphor gefüllt und dann der Kessel *D* so weit erwärmt, dass der Phosphor schmilzt. Da sich bis zur Scheidewand *c* erwärmtes Wasser befindet, so wird, wenn man den Hahn *B* öffnet und wieder schliesst, anfangs etwas Phosphor durch die Röhren *a b* ausfliessen, darin aber erstarren und somit die Röhre verschliessen. Oeffnet man nun den Hahn wieder, so kann man mit Hülfe des erstarrten Theils des Phosphors, welcher aus der Röhre hervorragt, die hinter demselben sich bildende Phosphorstange abwechselnd aus der einen und der anderen Röhre herausziehen, sie abschneiden und in *C* vor der Einwirkung des Lichtes geschützt, sammeln. Nach der Angabe von Seubert soll ein geübter Arbeiter in dem beschriebenen Apparate 30 bis 40 Kilogrm. Phosphor in einer Stunde in Stangenform bringen können, während Fleck gefunden hat, dass unter den vortheilhaftesten Bedingungen der Temperatur in den 6 Stunden nicht mehr als 50 Kilogrm. geformt werden konnten. Will man den Phosphor nicht in Form von Stangen, sondern in Körnerform bringen, so bringt man auf kaltes Wasser, das in einem Bottich sich befindet, eine 6 bis 8 Centim. hohe Schicht heisses Wasser, so dass beide Schichten sich nicht miteinander mengen und lässt mit zum Theil geöffnetem Hahn *B* des Seubert'schen Apparates geschmolzenen Phosphor tropfenweise ausfliessen. Jeder Tropfen erstarrt, sowie er in das kalte Wasser kommt, zu einer harten Masse. Die weit bequemere Körnerform des Phosphors sollte der Stangenform vorgezogen werden. Der englische Phosphor (von Albright in Birmingham) kommt seit einiger Zeit in zertheilten Scheiben vor.

Fig. 330.



Die Aufbewahrung des geformten Phosphors geschieht in einer mit Eisenblech ausgeschlagenen Kiste, welche gegen 300 Kilogrm. Phosphor mit einer gegen 3 Centim. hohen Schicht Wasser fasst. Das Verpacken geschieht zuweilen in kleinen Weinfässern, welche man mit Phosphor und dann vollends mit Wasser füllt. Die Fässer werden aussen mit heissgemachtem schwarzen Pech überzogen und in Häcksel oder Heu gewälzt; zuletzt emballirt man in grauer Packleinwand. Auf solche Weise werden 50 bis 250 Kilogrm. Phosphor in einem Fasse verpackt. Gewissenhafte Fabrikanten werden es jedoch unter allen Umständen vorziehen, das Einsetzen des Phosphors in Blechbüchsen anzuwenden. Der Phosphor wird in Büchsen von Weissblech gefüllt, mit Wasser übergossen und die Büchsen dann mit Sorgfalt verlöthet, so dass ein Ausrinnen von Wasser durchaus nicht stattfinden kann, es müssen deshalb die verlötheten Blechbüchsen einer wiederholten Prüfung auf ihre Dichtheit unterworfen werden, was am besten dadurch geschieht, dass man die verlötheten Büchsen nach sorgfältigem Abtrocknen mit der gelötheten Fläche nach unten auf weisses Fliesspapier setzt, und beobachtet, ob nach einiger Zeit auf dem Papier ein feuchter Fleck wahrzunehmen ist, gleichzeitig lassen sich dadurch die noch offenen Stellen leicht auffinden. Die Blechbüchsen werden sodann in feste mit Reifen beschlagene Kisten oder Fässer von Holz (Buchenholz) verpackt und so dem Transport übergeben.

Andere Methoden der Phosphorfabrikation.

Von neueren Vorschlägen der Darstellung von Phosphor aus Knochen ist zunächst der von Donovan anzuführen, welcher den Phosphor aus phosphorsaurem Blei darstellen will. Er empfiehlt folgende Vorschriften. Auf 10 Kilogrm. verkleinerte Knochen nimmt man eine Mischung von 6 Kilogrm. Salpetersäure und 40 Liter Wasser, lässt einige Tage hindurch digeriren, fällt die von der Knochengallerte getrennte Flüssigkeit mit einer Lösung von 8 Kilogrm. Bleizucker, wäscht und trocknet den Niederschlag, erhitzt ihn zum Rothglühen, mischt ihn dann in $^1/_6$ seines Gewichtes an Kienruss oder Kohlenpulver und destillirt das Gemenge aus Thonretorten. Es ist nicht gesagt, ob Donovan seine Methode im Grossen versucht und ob sie ihm ein zufriedenstellendes Resultat gegeben hat. Ein von Cari-Montrand herrührendes Verfahren der Phosphorfabrikation besteht darin, dass man

ein Gemenge von weissgebrannten Knochen mit Kohle in der Rothglühhitze der Einwirkung von salzsaurem Gase aussetzt: $Ca_3(PO_4)_2 + 4C_2 + 6HCl = P_2 + 3CaCl_2 + 3H_2 + 8CO$.

Fleck's Verfahren. Vielleicht beachtenswerther als die vorstehenden Methoden sind die vor mehr als 25 Jahren gemachten Vorschläge H. Fleck's zu einer verbesserten Methode der Phosphorgewinnung unter gleichzeitiger Gewinnung von Knochenleim [1]). Das Verfahren beruht auf der Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes in Salzsäure und dessen Abscheidung als saurer phosphorsaurer Kalk durch Verdampfen der Lösung in geeigneten steinernen Gefässen. Der Theorie nach brauchen 156 Th. Calciumtriphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ 73 Th. wasserfreie Salzsäure, woraus 111 Th. Chlorcalcium, 100 Th. saures Calciumphosphat und 18 Th. Wasser sich bilden. Ferner entsteht durch Glühen von 100 Th. saurem Calciumphosphat und 20 Th. Kohle 21,3 Th. Phosphor, 52 Th. Calciumtriphosphat und 46,7 Th. Kohlenoxydgas. Wird nun das zurückbleibende Gemisch von Calciumtriphosphat und Kohle eingeäschert und von Neuem mit Salzsäure behandelt, so scheidet sich nach dem Eindampfen dieser Lösung von Neuem saures Calciumphosphat ab und so fort, dass, wollte man diesen Process mit der nämlichen Substanz fortsetzen, eine unendlich kleine Menge Calciumtriphosphat zurückbleiben würde. Es geht aus den bis jetzt angestellten Versuchen hervor, dass es möglich sein wird, den Knochen allen Phosphor zu entziehen, sobald die Salzsäure möglichst frei ist von Schwefelsäure, die verdampfte Lösung möglichst concentrirt und die erhaltene aus saurem Calciumphosphat bestehende Krystallmasse möglichst rein ist. Es zerfällt die Gewinnung des Phosphors und des Leims in 1) die Reinigung, Zerkleinerung und Extraction der Knochen, 2) die Verdampfung und Krystallisation der Knochenlauge, das Auspressen des sauren Calciumphosphats und dessen Vermischen mit Kohle, 3) die Destillation und Reinigung des Phosphors und 4) die Leimerzeugung. Die gereinigten, zerkleinerten und vom Fett befreiten Knochen werden der Einwirkung einer mittels Wasser auf 7° B. gebrachten Salzsäure ausgesetzt. Darauf macerirt man die Knochen in Salzsäure von 30° B., in welcher sie bis zur völligen Erweichung verweilen; diese zweite Flüssigkeit dient statt Wasser zum Vermischen der Salzsäure zur Extraction frischer Knochen. Die erste Flüssigkeit, eine Auflösung von saurem Calciumphosphat und Chlorcalcium, zeigt am Aräometer 16° B.; sie wird in die Abdampfgefässe gebracht. In der Wahl dieser Gefässe liegt eine Schwierigkeit des Fleck'schen Verfahrens, da die salzsauren Flüssigkeiten nicht in Bleigefässen abgedampft werden können und die Benutzung von schwer zu beschaffenden Thongefässen erheischen. Die Lauge ist krystallisationsfähig, sobald sie 30° B. zeigt. Der beim Erkalten und Stehenlassen sich ausscheidende Krystallbrei wird ausgepresst und sodann mit $^1/_4$ seines Gewichtes an Kohlenpulver unter Erwärmung bis auf 100° in einer Thonpfanne gemischt und durch ein Kupfersieb gerieben, bis sich die Masse zwischen den Fingern zerreiben lässt. Sie wird nun in eigenthümlich geformten Retorten erhitzt. Das in den Retorten zurückbleibende mit Kohle gemengte Calciumphosphat wird eingeäschert und der Einwirkung concentrirter Salzsäure ausgesetzt, wodurch man sogleich sehr concentrirte Laugen erhält, welche nur kurze Zeit auf den Pfannen zu stehen brauchen, um krystallisationsfähig zu sein. Der erhaltene rohe Phosphor wird wie gewöhnlich gereinigt und geformt. Die durch die Salzsäure von dem Calciumphosphat befreiten Knochen werden auf Leim verarbeitet.

Verfahren von Gentele, Gerland, Minary und Soudry. Nach einem von Gentele i. J. 1857 veröffentlichten Verfahren der Gewinnung von Phosphor unter gleichzeitiger Darstellung von Salmiak (und Knochenleim) sättigt man das in Salzsäure aufgelöste Calciumphosphat mit Ammoncarbonat, welches man als Nebenprodukt bei der Bereitung von Thierkohle erhalten hat, und verwendet es zur Phosphordarstellung. Die über dem Niederschlage stehende Salmiaklösung wird auf Salmiak verarbeitet. — Gerland schlug (1864) vor, die Phosphate aus den Knochen mit einer wässerigen Lösung von Schwefligsäure auszuziehen und diese Lösung zu erwärmen, wobei die Schwefligsäure entweicht, die in einem Koksthurme aufgefangen und immer wieder von neuem verwendet wird; die Phosphate werden dabei unlöslich niedergeschlagen. — Minary und Soudry (1865) endlich wollen den Phosphor aus einer Mischung von Ferriphosphat und ausgeglühtem Koks destilliren.

Eigenschaften des Phosphors. Der gereinigte unter Wasser aufbewahrte und vor der Einwirkung des Lichtes geschützte Phosphor ist zuweilen vollkommen farblos und durchsichtig, gewöhnlich aber etwas gelblich gefärbt und durchscheinend. Sein spec. Gew. ist 1,83 bis 1,84. Bei mittlerer Temperatur ist Stangenphosphor weich wie Wachs. In der Kälte ist er spröde. Er lässt sich nicht zu Pulver zerreiben, wohl aber kann man ihn fein zertheilt erhalten, wenn man ihn unter Wasser schmilzt und dies dann bis zum Erstarren des Phosphors schüttelt. Anstatt des Wassers wendet man zweckmässiger Alkohol oder eine wässerige Lösung von Harnstoff an. Der Phosphor schmilzt bei 44 bis 45° und bleibt zuweilen, nachdem er geschmolzen wurde, beim lang-

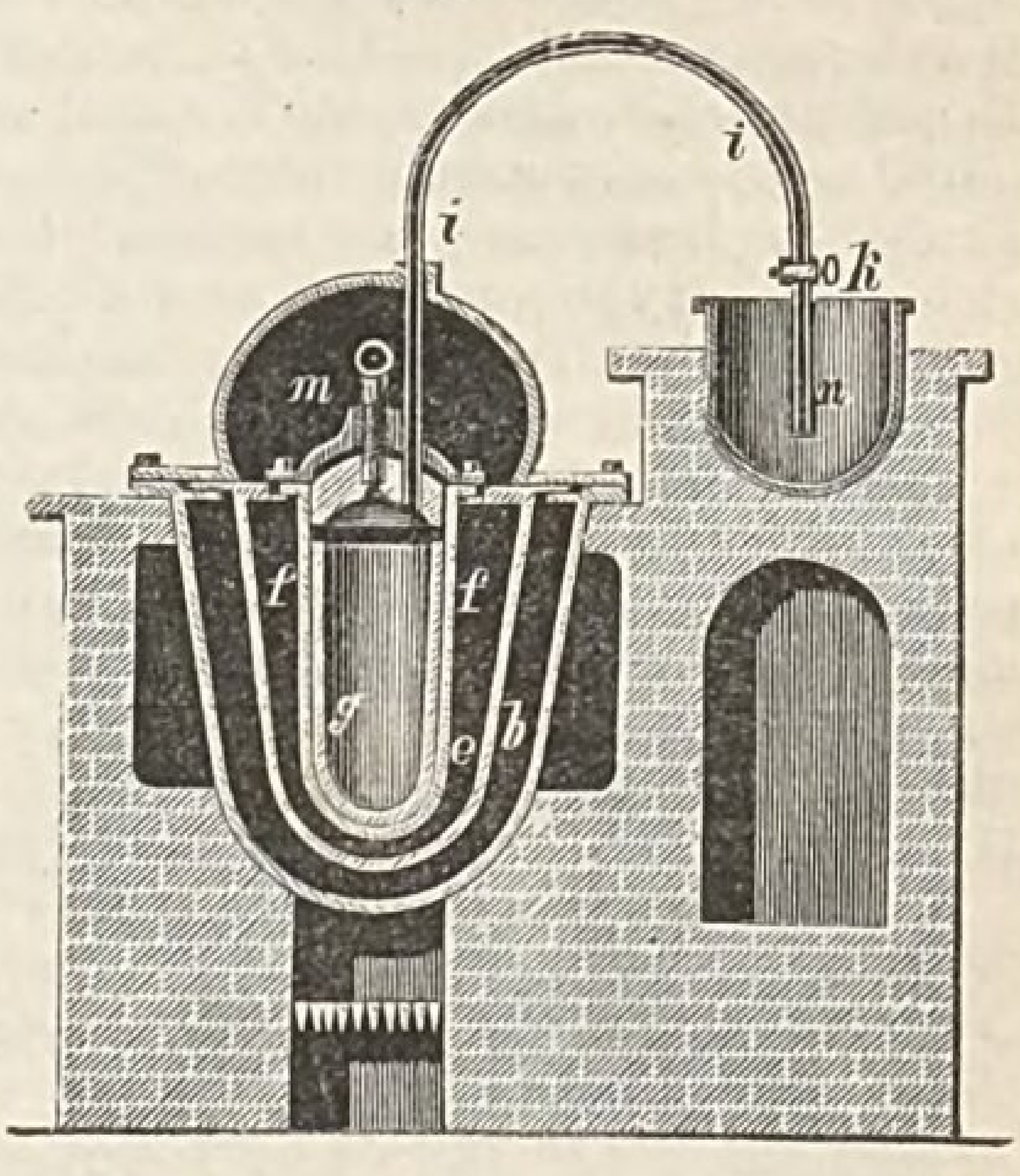
1) Vergl. H. Fleck, Die Fabrikation chem. Produkte aus thierischen Abfällen, Braunschweig 1878 S. 39.

samen Erkalten, namentlich unter alkalischer Flüssigkeit, längere Zeit flüssig, erstarrt aber dann beim Berühren mit festen Körpern plötzlich. Der Phosphor siedet bei 290° und verdampft schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur (das Rauchen des Phosphors an der Luft rührt nicht, wie man früher glaubte, allein von der Bildung phosphoriger Säure, sondern auch und zwar hauptsächlich von der Bildung von Ozonnebel und von salpetrigsaurem Ammoniak her). Der Phosphor löst sich in Form von Phosphordampf in sehr geringer Menge in Wasser, in Alkohol und Aether ist er sehr schwer löslich, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und Phosphorchlorid; er löst sich auch, obwohl in geringer Menge in fetten und ätherischen Oelen. Bis auf 75° erhitzt, entzündet sich der Phosphor an der Luft; auch bei der Reibung muss diese Temperatur erreicht werden, ehe eine Entzündung eintritt; der rothe oder amorphe Phosphor, der aus dem gewöhnlichen Phosphor durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen bis auf etwa 260° entsteht, entzündet sich durch Reibung nicht oder erst, nachdem er wieder in den gewöhnlichen Phosphor übergeführt worden ist, wozu eine Temperatur von ungefähr 300° gehört. Der Phosphor des Handels ist nie ganz rein, sondern enthält häufig kleine Mengen Schwefel, Arsen, von der Zersetzung der Knochenerde dienenden Schwefelsäure herrührend, und zuweilen auch etwas Calcium. — Ausser zur Herstellung von Zündmitteln findet der Phosphor auch bei der Fabrikation von Brandgeschossen (phönizisches Feuer, *Fenian Fire* oder *Liquid Fire*, wobei er in Schwefelkohlenstoff gelöst zum Füllen der Bombe dient), so wie bei der Bereitung gewisser Theerfarben und seit einigen Jahren massenhaft als Zusatz zu gewissen Legirungen (Phosphorbronze zu Kanonenmetall und Glockenmetall, Phosphorzinn), so wie zur Fabrikation von glasiger Phosphorsäure Anwendung.

Der amorphe oder rothe Phosphor.

Im Jahre 1848 machte Schrötter die Entdeckung, dass die schon von E. Kopp 1844 wahrgenommene Eigenschaft des gewöhnlichen Phosphors, unter der Einwirkung des Lichtes und unter anderen Verhältnissen eine rothe Farbe anzunehmen, auf der Umwandlung des Phosphors in eine allotropische Modifikation beruhe, welche mit dem Namen des amorphen oder rothen Phosphors bezeichnet wurde. Es hat sich gezeigt, dass diese Umwandlung am leichtesten vor sich geht, wenn man den gewöhnlichen Phosphor bei Abschluss von Luft und Wasser längere Zeit auf etwa 250° erhitzt. Im Grossen stellt man ihn in dem von Albright in Birmingham empfohlenen Apparate dar, welcher Fig. 331 im Durchschnitt abgebildet ist.

Fig. 331.



Ein Gefäss *g* von Glas oder Porzellan wird ungefähr bis auf 5/6 mit Phosphorstückchen angefüllt und bis auf 230 bis 250° erhitzt. Das Gefäss *f* steht in einem Sandbad *e*, welches durch ein Sandbad *b* erwärmt wird. Das Gefäss *g* ist durch einen aufgeschraubten Deckel *m* verschlossen. Von dem Deckel führt ein mit einem Hahn *k* versehenes gebogenes Rohr *i* in ein Gefäss *n*, welches Wasser oder Quecksilber (mit einer Schicht Wasser bedeckt) enthält. Durch dieses Rohr entweicht im Anfang des Erhitzens die über dem Phosphor in *g* befindliche Luft. Sobald dies geschehen, wird der Hahn *k* geschlossen und das Erhitzen fortgesetzt, bis der Phosphor vollständig in die amorphe Modifikation übergegangen ist. Die Zeit, welche zu dieser Umwandlung erforderlich ist, ist von den Umständen abhängig und nur durch die Erfahrung festzustellen. Nach dem Erkalten des Apparats entfernt man den amorphen Phosphor aus dem Gefäss *g*, reibt ihn unter Wasser zu einem feinen Brei und entfernt nun den gewöhnlichen Phosphor, der stets in geringer Menge den amorphen verunreinigt, wie lange auch bei der Bereitung das Erhitzen fortgesetzt sein mochte. Man kann ihn zwar durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff davon befreien, allein dies Mittel ist wegen der Gefahr einer Entzündung nur schwierig anzuwenden. — Nicklès schlägt eine Trennungsmethode vor, die im Wesentlichen darin besteht, dass man das Gemenge von amorphem und gewöhnlichem Phosphor mit einer Flüssigkeit schüttelt, deren spec. Gew. geringer ist als das des amorphen Phosphors (2,1) und grösser als das des gewöhnlichen Phosphors (1,84). Eine Chlorcalciumlösung von 38 bis 40° B. kann hierzu benutzt werden. Der gewöhnliche Phosphor begibt sich auf die Oberfläche und

kann leicht durch etwas Schwefelkohlenstoff aufgenommen werden, so dass die Operation in einem verschlossenen Gefässe ausgeführt werden kann. — Arbeitet man in grossem Maassstabe, so ist nach den von Coignet angestellten Versuchen folgendes Verfahren das sicherste, um amorphen Phosphor vom gewöhnlichen Phosphor zu befreien. Man kocht den pulverisirten amorphen Phosphor mit Aetznatronlauge, welche den gewöhnlichen Phosphor löst und ihn unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas in lösliches unterphosphorigsaures Natrium überführt. Das Sieden wird unter zeitweiliger Erneuerung der Natronlauge fortgesetzt, bis aller Geruch nach Phosphorwasserstoff aufgehört hat. Das zurückbleibende Pulver wird durch Waschen gereinigt und getrocknet. R. Böttger schlägt eine Lösung von Kupfervitriol vor, welche nur mit dem gewöhnlichen, nicht aber mit dem rothen Phosphor Phosphorkupfer bildet.

Eigenschaften. Der rothe Phosphor bildet entweder ein glanzloses, scharlachrothes bis dunkelcarmoisinrothes Pulver, oder er bildet eine röthlichbraune Masse, welche spröde, oft metallisch glänzend ist, einen muscheligen Bruch mit scharfen Rändern besitzt und auf der Oberfläche mitunter fast eisenschwarz ist. Sein spec. Gew. = 2,1. Er löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff und andern Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, bleibt an der Luft unverändert, und lässt sich bis zum Siedepunkte des gewöhnlichen Phosphors (290°) erhitzt, wieder in letzteren überführen. In grösserer Menge in den Magen gebracht, wird der amorphe Phosphor unverändert abgeschieden, er widersteht also dem mächtigen Oxydationsprocesse im Thierkörper. Mit trockenem Kaliumchromat zusammengerieben, entzündet sich der rothe Phosphor, ohne zu explodiren. Mit Salpeter verbrennt er nicht beim blossen Zusammenreiben, sondern erst beim Erwärmen ohne Geräusch. Mit Kaliumchlorat verpufft er leicht und heftig. Mit Bleisuperoxyd verpufft er beim Zusammenreiben schwach, beim Erwärmen unter heftiger Explosion. Da die Stücke des amorphen Phosphors meist etwas gewöhnlichen Phosphor enthalten, so müssen sie unter Wasser versendet werden. In Pulverform geschieht der Transport ohne alle Gefahr in Blechbüchsen. Ausser gewöhnlichem Phosphor und etwas phosphoriger Säure enthält der amorphe Phosphor auch noch mit Einschluss des Wassers 4,6 Proc. andere Verunreinigungen, unter denen sich stets auch Graphit findet, der von eisernen Gefässen stammt, in welchen die Bereitung geschieht. — Das Verhalten des rothen Phosphors gegen verschiedene Oxyde liess mit Recht erwarten, dass er mit Vortheil statt des gewöhnlichen Phosphors zur Zündmasse der Zündmittel werde angewendet werden können, wobei auch die Umstände, dass er nicht giftig ist, auch die Phosphornecrose nicht hervorruft, dass er bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdampft und sich nicht oxydirt und dass er nicht so brennbar ist wie gewöhnlicher Phosphor, daher weniger gefährlich beim Transport ist, zu Gunsten des amorphen Phosphors sprachen. Die Praxis der Zündmittelfabrikation, obgleich sie sich lange gegen die Anwendung des amorphen Phosphors gesträubt, hat seit einigen Jahren die rothe Modifikation in eigenthümlicher Form angenommen, so dass der amorphe Phosphor Zukunft hat. Seit einem Jahrzehnd etwa findet der rothe Phosphor zur Erzeugung des Jodphosphors behufs der Darstellung von Jodamyl, Jodäthyl und Jodmethyl Anwendung, mittels deren Cyanin, Aethylviolett und ähnliche Theerfarben dargestellt werden. Mit Kaliumchlorat gemischt bildet der amorphe Phosphor Armstrong's Mischung, die in England zum Füllen von Bombenraketen und in Paris in der Spielwaarenindustrie zur Herstellung der Lunte in den Kinderpistolen verwendet wird.

Die Phosphorproduktion (1880) ist annähernd folgende [1]:

England (bei Albright und Wilson in Oldbury bei Birmingham)	1750 Tonnen
Frankreich (bei Coignet *frères* in Lyon)	1500
in Philadelphia	18

Ausserdem existirt in Schweden eine Phosphorfabrik, über deren Produktionsgrösse jedoch nichts bekannt ist. Der Verbrauch an Phosphor in Deutschland soll gegen 1200 Tonnen betragen.

Zündmittel.

Allgemeines und Geschichtliches. Geschichte der Feuerzeuge. Wie die griechische Mythologie erzählt, ist das Feuer, die Grundbedingung menschlicher Cultur und Gesittung, von Prometheus im Blitz vom Himmel auf die Erde gebracht worden. Mit Hülfe von harten Steinen wusste man Feuer zu gewinnen. Die Römer haben Epheu- und Lorbeerholz an einander gerieben und die glimmenden Holzspäne zum Anzünden dürren Laubes benutzt. Das schnelle Herumdrehen eines Holzstückes in einem zweiten durchlöcherten Holze, die Feuererzeugungsmethode der meisten nicht civilisirten Stämme, die unter anderen von Darwin und dem Prinzen

1) Die in Kasnau in Böhmen 1847 errichtete Phosphorfabrik (die einzige in Oesterreich) arbeitet seit 1868 nicht mehr.

von Neuwied[1]) näher beschrieben worden ist, wird häufig gegenwärtig noch von den Drechslern in Anwendung gebracht, um Holz oberflächlich zu verkohlen und dadurch zu verzieren. Unter den Römern zu Titus Zeiten war es üblich, die Spitze eines Schwefelstängelchens in vermodertes Holz zu stecken und so durch Reibung an Steinplatten Feuer zu erzeugen. Das 14. Jahrhundert kannte bereits den Gebrauch des Stahles, Feuersteins und Zunders oder Schwammes. Bis zum Jahre 1820 hatte man wohl kaum ein anderes Feuerzeug als das sogenannte Trio, welchem das Schwefelholz oder der Schwefelfaden als unzertrennlicher Begleiter beigesellt war.

Im Jahre 1823 machte Döbereiner in Jena die Entdeckung, dass fein zertheiltes Platin (Platinschwamm) ein Gemisch von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft entzünde, und gründete auf diese Erfahrung das Feuerzeug, welches unter dem Namen der Döbereiner'schen Zündmaschine oder Wasserstofflampe bald in beifällige Aufnahme kam und selbst heutzutage noch vielfach angewendet wird. Obschon ohne direkten Einfluss auf die Entwickelung des Zündholzes selbst, lenkte Döbereiner's Entdeckung nichtsdestoweniger die Aufmerksamkeit auf die Vervollkommnung der Feuerzeuge im Allgemeinen und hat in dieser Hinsicht wenigstens mittelbar zur Verbesserung der Zündhölzer wesentlich beigetragen. Ein Feuerzeug, welches ebenfalls in derselben Zeit auftauchte und in der Industriegeschichte eine hohe Stelle einnimmt, insofern es das erste war, welches auf die Entzündlichkeit des Phosphors sich gründete, obgleich es niemals in allgemeine Anwendung gekommen, ist folgendes: Man schmolz gleiche Theile Schwefel und Phosphor in einer Glasröhre langsam und vorsichtig zusammen. Die Röhre wurde alsdann mit einem Korke verschlossen und in diesem Zustande aufbewahrt. Wollte man Feuer haben, so wurde der Kork entfernt und ein dünner Span in den Schwefelphosphor eingetaucht. Die kleine Menge, welche beim Herausziehen daran haftete, entzündete sich an der Luft und theilte die Flamme dem Holze mit. Diese Vorrichtung, die, wie es scheint in Deutschland zuerst in Erfurt auftrat, ist jedoch fast ganz in Vergessenheit gerathen. — Einen wichtigen Abschnitt in der Geschichte der Zündmittel bildet das chemische Feuerzeug oder die Tauch- oder Tunkzündhölzchen von Chancel, welche bereits i. J. 1812 in Wien fabricirt wurden (100 Stück Hölzchen kosteten damals 2 Mark); sie waren einfach Schwefelhölzchen, deren geschwefeltes Ende mit einer Mischung von Kaliumchlorat und Rohrzucker (und Zinnober als Farbe) überzogen war, die beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure verpuffend, die Entzündung der darunterliegenden Schwefelschicht und diese wieder dem Holze mittheilte. Man bediente sich kleiner Gläser, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Asbest enthielten. Auf dem nämlichen Principe beruhten die um das Jahr 1830 unter dem Namen *„Prometheans“* in England verbreiteten Zündpräparate. Ein Gemisch von Kaliumchlorat und Zucker war in ein dünnes Röllchen von Papier (ähnlich einer Cigarette) gefüllt, welches ausserdem ein kleines auf beiden Seiten zugeschmolzenes Glasröhrchen mit Schwefelsäure enthielt. Indem man das Glasröhrchen zwischen zwei harten Körpern zerdrückte, kam die Schwefelsäure mit der Zündmasse in Berührung und bewirkte deren Entflammung. Das Zerdrücken geschah in der Regel in einer eigens zu diesem Zwecke mitverkauften Zange. Die Prometheans, welche wegen ihres hohen Preises niemals allgemeinen Eingang gefunden haben, bilden den Uebergang zu den Reibzündhölzchen, denn bei ihnen wird die Entzündung durch Reibung wenigstens indirekt vermittelt. — Die ersten wirklichen Reibzündhölzchen kamen unter dem Namen Congreve'sche Streichhölzer um's Jahr 1832 auf. Sie enthielten über dem Schwefel einen Ueberzug von 1 Th. Kaliumchlorat und 2 Th. grauem Schwefelantimon mit einem geeigneten Bindemittel (Leim oder arabischem Gummi) aufgetragen. Sie entzündeten sich, indem man sie zwischen zwei Flächen von Sandpapier, welche mit den Fingern zusammengepresst wurden, hindurchzog. Die Entflammung erforderte einen ziemlich starken Druck und nicht selten rieb sich das Zündpräparat von dem Hölzchen ab und detonirte zwischen den rauhen Flächen, ohne das Holz zu entzünden.

Es ist nicht mit Bestimmtheit zu ermitteln, wer zuerst die glückliche Idee hatte, für das Schwefelantimon den Phosphor zu nehmen, doch fand in Paris schon 1805 der Phosphor zu Feuerzeugen Anwendung. 1809 suchte Derépas die grosse Entzündlichkeit des Phosphors durch Zertheilen desselben durch Magnesia zu verringern. Derosne dagegen soll (1816) der Erste gewesen sein, welcher Phosphorstreichhölzchen darstellte. Gegen das Jahr 1833 sind die Phosphorzündhölzchen in verschiedenen Ländern gleichzeitig aufgetaucht. Preshel in Wien fertigte im genannten Jahre Phosphorzündhölzer und andere mit derselben Zündmasse versehene Zündapparate, als Zündschwamm, Cigarrenzünder und dergleichen. Ziemlich um dieselbe Zeit wurden auch in Darmstadt von Fr. Moldenhauer Phosphorzündhölzer fabricirt (J. 1866. 747). In England schreibt man die Erfindung der *„Lucifer matches“* J. Walker in Stockton zu. Be-

1) Darwin's Reisen (v. Dieffenbach) Bd. 2 S. 182; v. Neuwied, Reise nach Brasilien Bd. 2 S. 18; F. Reuleaux, Theoretische Kinematik, Braunschweig 1875 Bd. 1 S. 199 u. 200; Tylor, Early history of mankind, London 1870 § 241; G. Klemm, Allgemeine Kulturwissenschaft, Leipzig 1858 Bd. 2 § 66; W. Jettel, Die Zündwaarenfabrikation, Braunschweig 1871.

sassen auch diese Zündmassen, die im Wesentlichen aus Kaliumchlorat und Phosphor bestanden, einen hohen Grad von Entzündlichkeit, so waren sie dagegen mit dem Uebelstande behaftet, bei der Entzündung häufig mit einer Art Explosion zu verbrennen, wobei die brennende Masse herumgeschleudert wurde; auch war sowohl ihre Darstellung, sowie ihr Transport keineswegs ohne Gefahr, weshalb in vielen deutschen Ländern ihre Fabrikation und ihr Gebrauch verboten ward. Im J. 1835 wurde durch Trevany das Kaliumchlorat zum Theil durch eine Mischung von Mennige und Braunstein, 1837 durch Preshel gänzlich durch das braune Bleisuperoxyd oder nach Böttger's Vorschrift durch ein Gemenge von Mennige und Salpeter (oder auch Bleisuperoxyd und Bleisalpeter) ersetzt. Von dieser Zeit an stammt der grosse Aufschwung der Zündwaarenindustrie.

Im Laufe der Zeit erfuhren die Zündhölzchen noch weitere Verbesserungen, so umging man den Schwefel, indem man die Enden der Hölzer mit Wachs, mit Stearinsäure oder Paraffin tränkte. Man überzog ferner die besseren (Salon-)Zündhölzer mit einem Lack, um sie nicht nur vor Feuchtigkeit zu schützen, sondern ihnen auch ein weit schöneres Aussehen zu verleihen.

Bei aller Vorzüglichkeit der Phosphorzündhölzer besitzen dieselben jedoch Uebelstände, welche theils feuerpolizeilicher, theils sanitätspolizeilicher Art sind. Dass durch den Gebrauch der gewöhnlichen Phosphorzündhölzchen die Feuersbrünste zugenommen haben, ist statistisch festgestellt (J. 1879. 1274). Ferner wirkt der Phosphor giftig durch seine Flüchtigkeit und hat in der ersten Zeit seiner Einführung in die Zündholzindustrie sichtbare Verheerungen unter den Arbeitern angerichtet, die aber in neuerer Zeit in Folge geeigneter Lüftung der Arbeitsräume und sonstiger Vorkehrungen minder häufig auftreten als sonst. Trotz der Untersuchungen von Bibra u. A. gebricht es zur Zeit noch an genügenden Erklärungen, denn die Krankheiten der Kinnlade, wie sie in den Zündholzfabriken vorkamen, fehlen vollständig in den Fabriken, wo der Phosphor erzeugt wird und die Arbeiter zuweilen solche Massen von Phosphordampf einathmen, dass im Dunkeln ihr Athem leuchtend erscheint! In der zweiten Richtung ist der Phosphor giftig, indem er, schon in sehr kleiner Menge in den Organismus gebracht, tödtlich wirkt. Und in der That hat das letzte Jahrzehnd eine auffallende Zunahme der Phosphorvergiftungen mit sich geführt. In dieser Eigenschaft des Phosphors gipfeln alle Gründe, die gegen die Anwendung des Phosphors zur Zündholzfabrikation vorgebracht werden können. Unter diesen Verhältnissen erschien die Entdeckung des rothen Phosphors von Schrötter (1847) als eine Form, in welcher mit Beibehaltung der Vorzüge des gewöhnlichen Phosphors etwa die Nachtheile, welche mit seinem Gebrauche verbunden waren, ausgeschlossen sind, als eine Wohlthat für die Menschheit, so dass den sog. Sicherheitshölzern anscheinend die Zukunft gehört.

Die Fabrikation der Reibzündhölzer.

Die Fabrikation der phosphorhaltigen Reibzündhölzchen zerfällt in 1) die Herstellung der Holzdrähte, 2) die Bereitung der Zündmasse, 3) das Betupfen, Trocknen und Verpacken derselben [1]).

1) Die Herstellung der Holzdrähte. Als Holz dient Weisstannen-, Fichten-, Aspen-, seltener Föhren-, Linden-, Birken-, Weiden-, Pappel- und Cedernholz. Die Zündhölzer sind entweder vierkantig (mit mehr oder minder ausgebildeten Seitenflächen) oder rund. Die viereckigen stellt man am einfachsten durch Zerspalten von würfelförmigen Holzklötzchen dar, welche die Länge eines einzelnen Hölzchens haben.

Das Spalten ist in Deutschland der von Rómer in Wien gemachten Erfindung des Hobelns gewichen, wodurch mit Leichtigkeit zierlich geformte runde Stäbchen entstehen [2]).

2) Zur Bereitung der Zündmasse wird der Leim oder das Senegalgummi, überhaupt das Bindemittel, mit einer kleinen Menge Wasser bis zum dünnen Syrup aufgelöst, bis auf 50° erwärmt und dann der Phosphor nach und nach eingerührt und mit dem Rühren fortgefahren, bis aller Phosphor zu einer weissen salbenähnlichen Emulsion vertheilt ist. Zu dieser Masse setzt man hierauf die übrigen, vorher fein zerriebenen Zusätze unter sorgfältigem Umrühren. Das beste Verhältniss scheint $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ Phosphor zu sein, vorausgesetzt, dass man die Masse auf die gewöhnliche Art durch Schmelzen des Phosphors in Leimlösung und dergl. darstellt.

1) J. 1880. 949; 1881. 1054; 1882. 1138; 1884. 1310.
2) Vgl. W. Jettel: Die Zündwaarenfabrikation, Braunschweig 1871.

Eine weit geringere Menge Phosphor ist jedoch zur Erzielung einer zweckentsprechenden Zündmasse ausreichend, wenn man den Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst der Mischung zusetzt, wobei der Schwefelkohlenstoff seiner grossen Flüchtigkeit wegen bald verdunstet und den Phosphor im höchst fein zertheilten Zustande zurücklässt. Bei der Leichtlöslichkeit des Phosphors in Schwefelkohlenstoff und dem billigen Preise des letzteren ist die von R. Wagner im J. 1855 eingeführte Anwendung des Schwefelkohlenstoffs selbst dann noch möglich, wenn man die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs verloren gibt. Mit der Benutzung der Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff ist ausserdem noch der Vortheil verbunden, dass man kalt arbeiten kann, indem man die Lösung einfach in die Mischung der übrigen Materialien einzurühren braucht. Dass die Anwendung der Schwefelkohlenstofflösung wegen ihrer Feuergefährlichkeit und des nachtheiligen Einflusses der Schwefelkohlenstoffdämpfe auf die Gesundheit der Arbeiter die grösste Vorsicht erheischt, ist selbstverständlich. Puscher machte auf die vortheilhafte Verwendbarkeit des Phosphorsulfuretes P_2S statt des reinen Phosphors bei den Zündmassen aufmerksam. Er hat Zündmassen mit 3,5 Proc. Phosphorsulfuret bereitet und damit tadellose Zündhölzer erhalten.

Von den Metalloxyden, welche man der Zündmasse zusetzt, gibt man gegenwärtig einem Gemenge von braunem Bleisuperoxyd mit Salpeter oder der oxydirten oder abgelöschten Mennige (einem Gemenge von ersterem mit salpetersaurem Blei) den Vorzug. Als Bindemittel wendet man, wie bereits gesagt, Leim, Gummi oder auch Dextrin an, ersterer sollte beseitigt werden, weil er meist nur verkohlt und die vollständige Verbrennung der Masse verhindert. Vielleicht liesse sich eine geeignete verdünnte Collodiumlösung, vielleicht auch ein Gemenge von Sandarakpulver und einem ähnlichen Harze mit Benzol als Bindemittel verwenden.

Als Beispiele der Zusammensetzung der Zündmassen seien folgende Vorschriften angeführt (wobei nicht zu vergessen ist, dass die bewährten zur Bereitung einer entsprechenden Zündmasse von der Fabrik geheim gehalten werden):

1.	Phosphor	1,5 Th.	
	Senegalgummi	3,0 „	
	Kienruss	0,3 „	
	Mennige	5,0 „	Das Gemisch beider eingetrocknet.
	Salpetersäure von 40° B.	2,0 „	
2.	Phosphor	3,0 Th.	
	Senegalgummi	3,0 „	
	Bleisuperoxyd	2,0 „	
	feiner Sand und Smalte	2,0 „	

3) Das Tunken und Trocknen der Hölzchen. Um die Hölzchen an dem einen Ende mit Schwefel und mit der Zündmasse überziehen zu können, müssen sie in hinreichender Entfernung von einander befestigt sein. Hierzu dienen kleine Brettchen von etwa 30 Centim. Länge und 10 Centim. Breite, deren obere Seite der Quere nach mit 50 rinnenförmigen Vertiefungen versehen ist, von solcher Breite und Tiefe, dass gerade ein Hölzchen hineingeht (Fig. 332 S. 778). Eine Arbeiterin fährt mit einer Handvoll Hölzchen über das Brett, so dass in jeder Furche ein Hölzchen bleibt, legt dann ein zweites Brettchen darauf, dessen untere Seite zum Festhalten der Hölzchen zwei aufgeleimte Flanellstreifen enthält, dessen obere Seite aber wieder zur Aufnahme einer neuen Reihe Hölzchen gefurcht ist. Um den so entstehenden Stapel zusammenzuhalten, haben die Brettchen nahe an jedem Ende ein rundes Loch; durch die Löcher schiebt man Stangen, welche an dem obern Ende Schraubengewinde erhalten. Man schraubt die Brettchen fest, sobald 20 bis 25 derselben über einander gelagert sind, nachdem die vorderen Enden der Hölzchen durch Aufstossen auf eine gerade Fläche in eine Ebene gebracht sind (vgl. Fig. 333 und 334 S. 778). Eine Arbeiterin füllt in 10 Arbeitstunden 15 bis 25 Rahmen oder Pressen, wovon jeder Rahmen 2500 Hölzchen enthält. Neuerdings hat man mit Erfolg versucht, die Arbeit des Hölzchensteckens mittels Maschinen verrichten zu lassen.

Der zum Schwefeln der Hölzer bestimmte Schwefel wird in einem flachen vierseitigen Kasten, in dessen Mitte, möglichst horizontal, ein völlig ebener Stein liegt, durch ein gelindes Feuer flüssig erhalten. Man bringt so viel Schwefel in den Kasten,

dass der flüssige Schwefel fortwährend etwa 1 Centim. hoch die Platte bedeckt, in welchen man die Enden sämmtlicher in einen Rahmen eingespannter Hölzchen eintaucht, so dass sie auf den Stein aufstossen, und schleudert nach dem Herausnehmen den Ueberschuss des anhängenden Schwefels in den Kasten zurück. Bei feineren Hölzchen er-

Fig. 332.

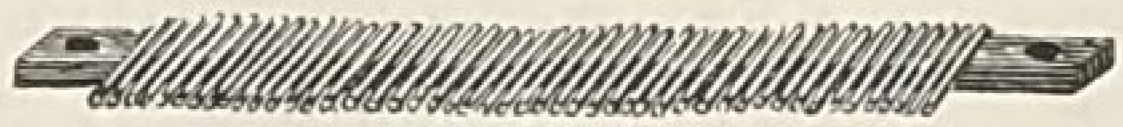


Fig. 333.

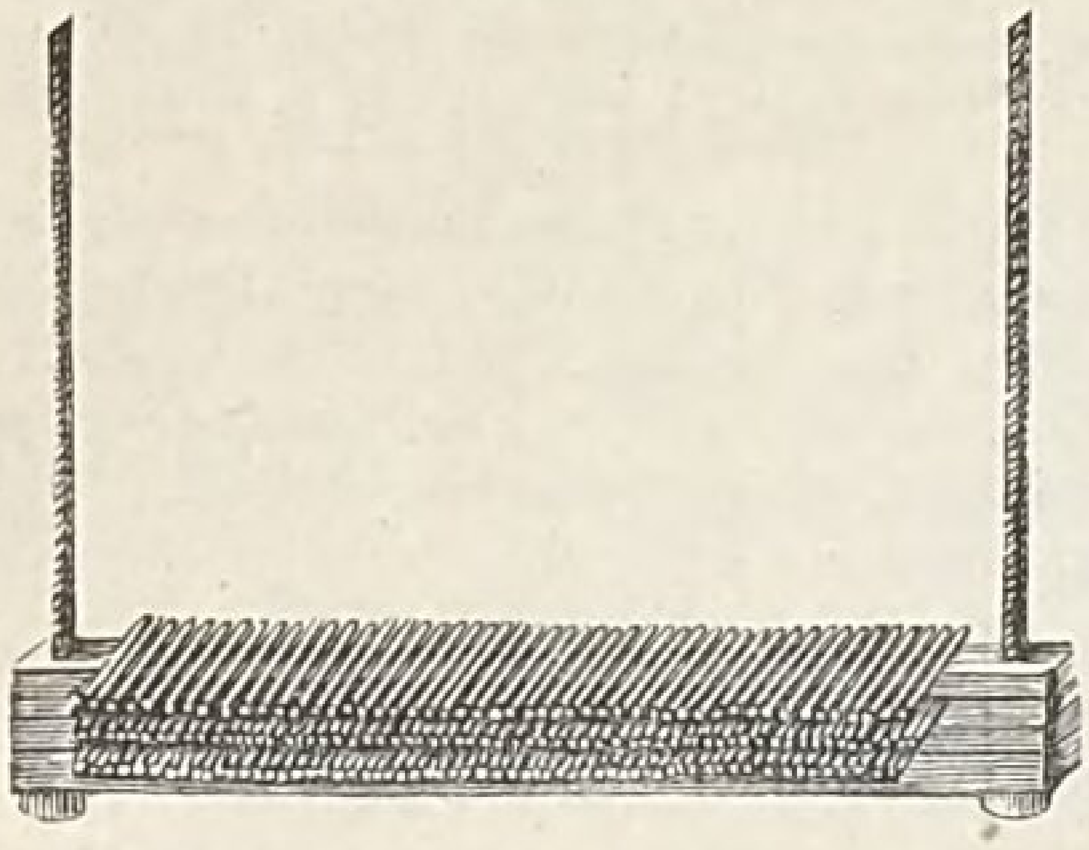
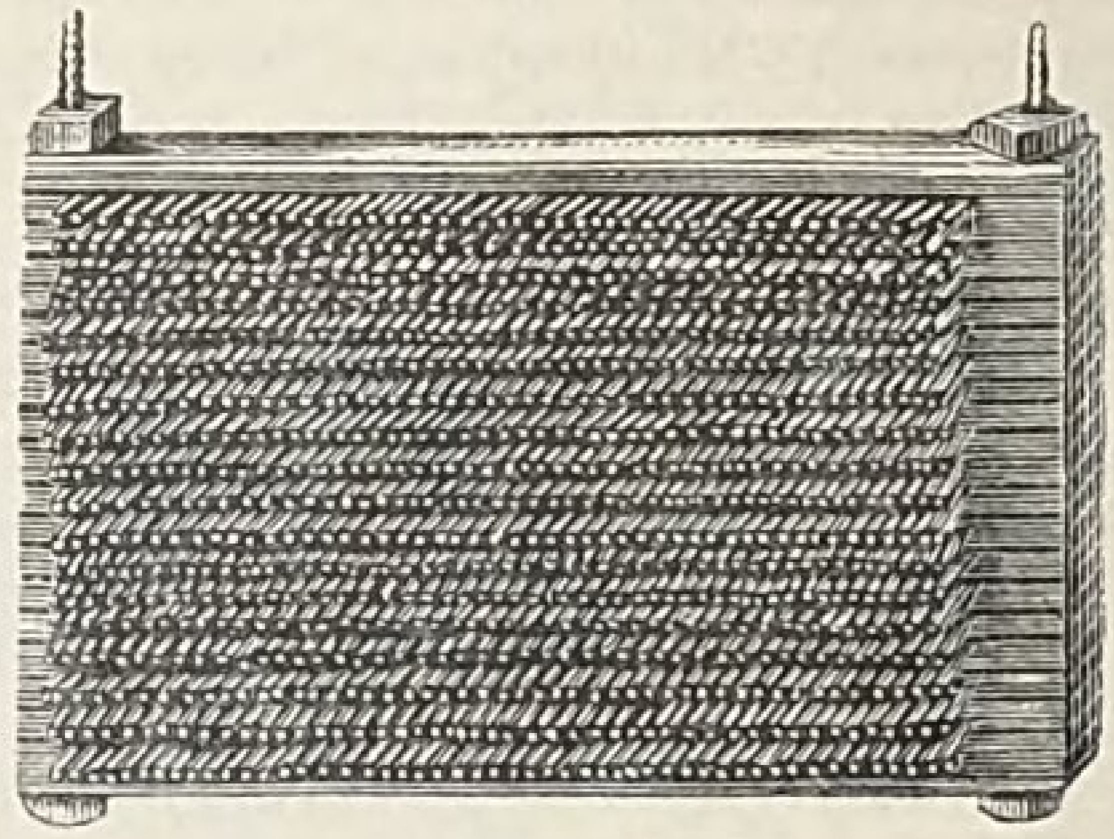


Fig. 334.



setzt man den Schwefel durch Stearinsäure oder Paraffin, welche jedoch nicht, wie der Schwefel, die Oberfläche bedecken, sondern das Holz ganz durchtränken sollen. Zu dem Ende taucht man die scharf getrockneten Hölzchen in die geschmolzene und stark erhitzte Fettmasse und lässt ihnen dabei die nöthige Zeit, sich zu erwärmen und das Fett aufzufangen. Das Auftragen der Zündmasse (Tunken) geschieht auf dieselbe Weise wie die des Schwefels, nur befindet sich die Phosphormischung in dünner Schicht gleichmässig ausgebreitet auf einer völlig horizontal liegenden Steinplatte. Sehr empfehlenswerth sind die Massirungsmaschinen von C. Beck in Cassel und von G. Sebold in Durlach[1]).

Bei dem Tunkapparate von Roller befindet sich die Zündmasse in einer gusseisernen Pfanne *a* (Fig. 335 bis 337); in der Mitte derselben ist eine erhöhte, abgehobelte Platte *b* in zwei Leisten *c* angebracht, auf welcher mittels eines Lineales die

Fig. 335.

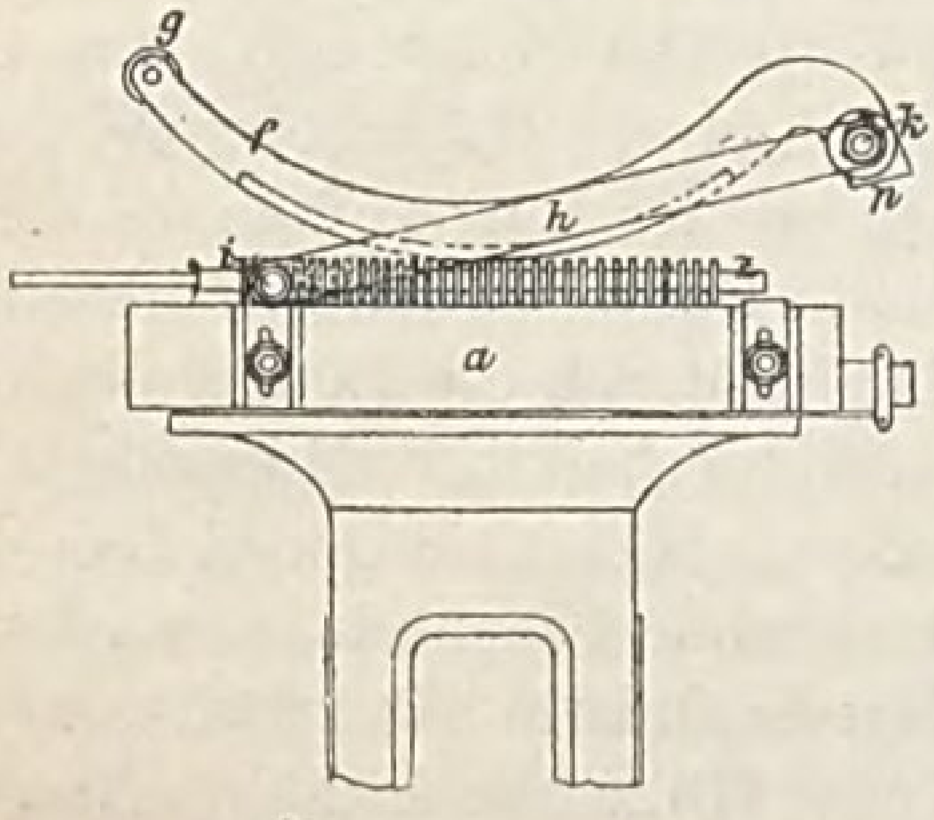


Fig. 336.

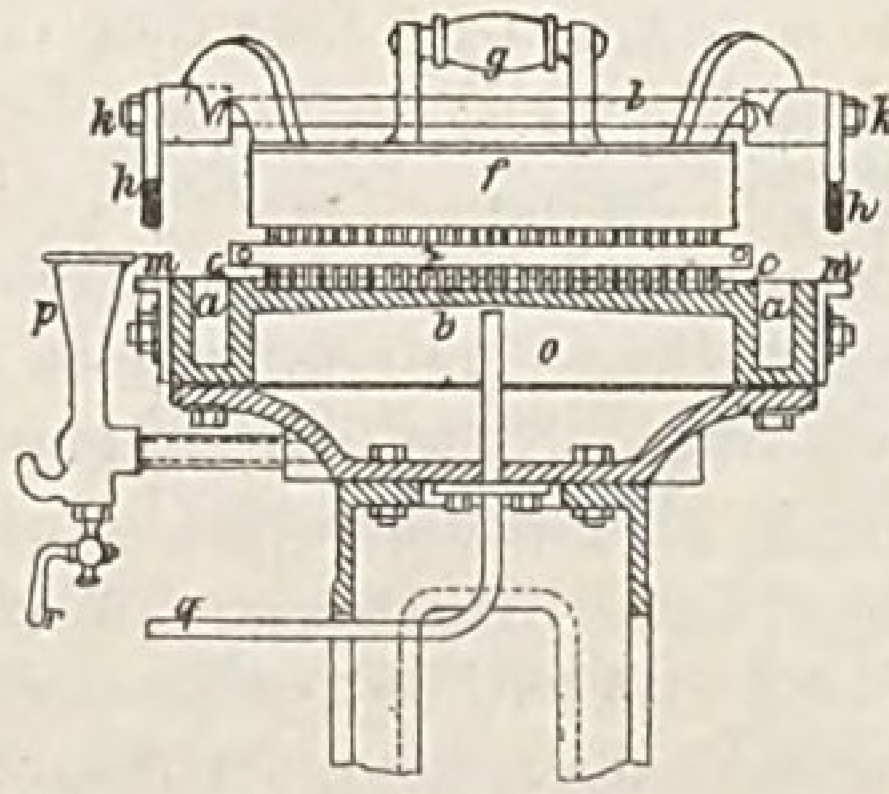
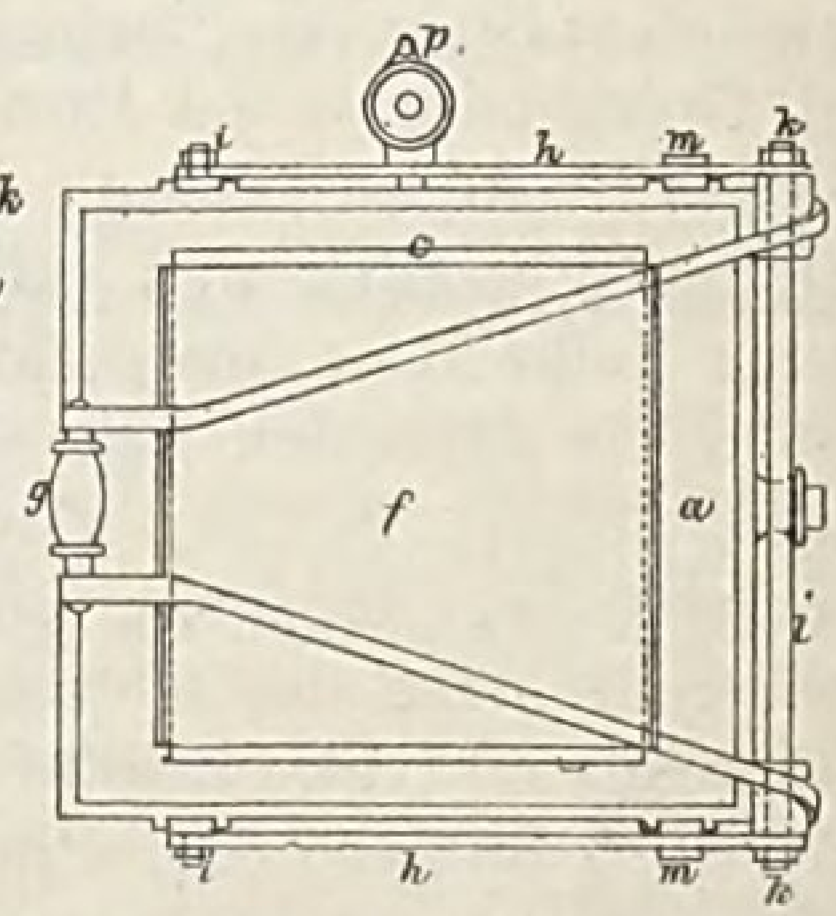


Fig. 337.



Zündmasseschicht in bekannter Weise aufgetragen wird. In diese gleichmässig dicke Schicht werden die in Rahmen *z* gespannten Hölzchen mit der zu tunkenden Seite hin-

1) Vgl. J. 1879. 1269 u. 1270; 1880. 950; 1884. 1310.

eingelegt. Um alle Hölzchen, selbst bei mangelhaft eingelegten oder krumm gespannten Rahmen, gleich tief zu tunken, wird die gebogene Platte *f* am Griffe *g* gefasst und über den gefüllten Rahmen herübergewalzt, wobei das Gewicht der Platte *f* etwaige aus der Ebene hervorstehende Hölzchen hinunterschiebt, sämmtliche Hölzchen des Rahmens auch sicher bis auf die gehobelte Fläche der Tunkplatte *b* herunterdrückt. Zur Führung der Pressplatte *f* dienen die zwei Gegenlenker *h*, welche sich um die Zapfen *i* drehen und den Gelenkpunkt *k* in einem der Cycloide angenäherten Kreisbogen führen. In der Ruhestellung steht die Pressplatte *f* in etwa lothrechter Lage hinter dem Tunktische, indem sich die Gegenlenker *h* auf die Winkel *m* auflegen, die Pressplatte *f* sich um den Verbindungsbolzen *l* dreht und die Knaggen *n* sich an der Pfannenwand stützen. Der hohle Raum *o* der Tunkpfanne, unten durch den Fuss geschlossen, dient zur etwaigen Anwärmung der Zündmasse durch warmes Wasser, Dämpfe, heisse Luft o. dergl. Der Trichter *p* dient zum Einfüllen des warmen Wassers bez. zum Ablassen des kalt gewordenen mittels des Hahnes *r*. Das Röhrchen *q* dient zum Aus- und Einlassen der Luft beim Füllen bez. Entleeren und gleichzeitig als Ueberlaufrohr.

Die zum Trocknen der Hölzer dienenden Trockenräume enthalten die zum Aufhängen der Rahmen nöthigen Gerüste und werden am besten durch ein System von Dampfröhren geheizt. Die Zündhölzer sollen sich dabei in solcher vertikaler Lage befinden, dass die in Gestalt eines Tröpfchens am Ende befindliche Masse herabhängt. — Die geruchlosen Zündhölzchen (Salon- oder Irishölzchen) werden nach dem Trocknen der Zündmasse mit gefärbten Harzlösungen überstrichen und nicht selten zuletzt mit Collodiumlösung überzogen. Aus dem Ausschuss der Zündhölzchen, bedingt durch das Zusammenfliessen der Zündmasse nach dem Tunken, wo sie leicht aneinander kleben, stellt man durch Trennung der Zündmasse von den Köpfchen mittels kalten Wassers und nachheriges Auskochen mit Wasser, wieder Phosphor dar. Der regenerirte Phosphor beträgt etwa 1 Proc. des verwendeten.

Antiphosphorfeuerzeuge. Die sogenannten Antiphosphorfeuerzeuge sind i. J. 1848 von R. Böttger in Frankfurt a. M. erfunden und dann von Fürth in Schüttenhofen, Lundström in Jönköping (Schweden), Coignet in Paris (unter dem Namen *Allumettes hygiéniques et de sureté au phosphore amorphe*), von de Villiers und Dalemagne in Paris (unter der Benennung *Allumettes androgynes* oder Zwitterzündhölzchen), von Forster u. A. industriell ausgebeutet worden. Man kann sie eintheilen 1) in solche, die sich des amorphen Phosphors (der Streichfläche einverleibt) bedienen, und 2) in solche, bei denen in der That Zündmasse wie Streichfläche phosphorfrei sind [1]).

Schwedische Zündhölzchen. 1) Die Zündhölzchen der ersteren Art bestehen a) aus Zündhölzchen, deren Zündmasse keinen Phosphor enthält, sondern nur in einer mit einem Bindemittel angemachten Mischung von Schwefelantimon und Kaliumchlorat besteht, und b) aus amorphem Phosphor, welcher unter Zusatz eines rauhen, die Reibung vergrössernden Körpers mit Leim gemengt auf Pappe oder Holz oder, wie bei den Pariser Zwitterzündhölzchen, an das entgegengesetzte Ende des Zündhölzchens befestigt ist. Die Reibfläche besteht aus einer Mischung von 9 Th. amorphem Phosphor, 7 Th. Schwefelkies, 3 Th. Glas und 1 Th. Leim. Die Zündhölzchen entzünden sich durch Reibung an jener Reibfläche sehr leicht, aber nicht an andern rauhen Flächen, weshalb sie der Gefahr zufälliger Entzündung nicht unterliegen. Zu dieser Art von Zündhölzern gehören die sog. schwedischen Zündhölzer, welche die gewöhnlichen Phosphorzündhölzer zum Theil bereits verdrängt haben. Den Anfang zu dieser Industrie gab J. E. Lundström in Jönköping. Im J. 1870 producirte die Fabrik in Jönköping bereits 84 Millionen Schachteln Zündhölzer, 1875 184 Millionen und 1876 200 Millionen Schachteln im Werthe von 3,2 Millionen Mark. Sämmtliche Zündholzfabriken Schwedens, welche *Svenska Tandstickor* oder *Säkerhetsstickor* fabriciren, exportirten 1876 Zündhölzer im Werthe von 9 Millionen Francs. Auch in Deutschland und England werden die Sicherheitshölzchen in grossen Massen hergestellt. Nach einer Angabe von Jettel verwendet man zur Reibfläche an den Schachteln ein Gemenge aus gleichen Theilen amorphem Phosphor, Schwefelkies und Schwefelantimon. Zum Bestreichen von 1000 Schiebeschachteln (à 50 Hölzchen Inhalt) auf beiden Seiten reichen etwa 80 Grm. des trocknen Gemenges. Die Masse der Hölzchen besteht

1) J. 1877. 1128; 1881. 1053; 1882. 1137.

beispielsweise aus 5 Th. Kaliumchlorat, 2 Th. Kaliumbichromat, 3 Th. Glaspulver und 2 Th. Gummi. In einer berühmten Augsburger Fabrik besteht die Masse aus 59,3 Kaliumchlorat, 21,6 Baryumchromat, 2,3 Schwefel, 4,0 Mineralsubstanz, Klebmittel u. s. w. 12,8.

A. Rossel (J. 1881. 1053) empfiehlt für Zündhölzer ein Gemisch von:

Chlorsaurem Kalium . . .	53,8 Proc.
Arabischem Gummi	10,0 „
Tragantgummi	3,0 „
Braunstein	6,0 „
Eisenoxyd	6,0 „
Glaspulver	12,0 „
Doppeltchromsaurem Kalium .	5,0 „
Schwefel	3,0 „
Kreide oder Colophonium . .	1,2 „

Für die Anstreichfläche werden 5 Th. Schwefelantimon, 3 Th. amorpher Phosphor, 1,5 Th. Braunstein und 4 Th. Leim gemischt. Als Uebertragungsmittel der Flamme auf das Holz empfiehlt sich Paraffin, welchem nur im Freien Schwefel vorzuziehen ist, da dessen Flamme den Luftzug besser verträgt.

Das Mittel, das Nachglimmen der Zündhölzer zu verhüten, besteht in der Tränkung der Hölzer mit einer verdünnten Lösung von Magnesiumsulfat oder Alaun.

Phosphorfreie Zündhölzer. 2) Von den Reibzündhölzchen der zweiten Art, die keinen Phosphor enthalten und auch keiner phosphorhaltigen Zündfläche bedürfen, sind zu erwähnen die aus der Fabrik von Kummer und Günther in Königswalde bei Annaberg in Sachsen, deren Masse nach einer Analyse von Wiederhold aus

Kaliumchlorat	8 Th.
grauem Schwefelantimon . . .	8 „
oxydirter Mennige	8 „
Senegalgummi	1 „

besteht. Die von Wiederhold (J. 1861. 720) vorgeschlagenen Zündmassen haben sich nicht bewährt.

W. Jettel gibt folgende Mischungen zu phosphorfreien Massen an:

Kaliumchlorat	4	7	3	8
Schwefel	1	1	—	—
Kaliumbichromat . . .	0,4	2	—	0,5
Schwefelantimon . . .	—	—	—	8
Goldschwefel	—	—	0,25	—
Bleinitrat	—	2	—	3

Alle sog. „überall entzündliche“ Hölzchen erfordern Vorsicht, da sie meist sehr feuergefährlich sind.

Reibzündkerzchen. Die Reibzündkerzchen *(allumettes bougies)* haben statt des Holzdrahtes einen dünnen Wachsstock, welcher in der Weise angefertigt wird, dass man mehrere, etwa vier Baumwollfäden neben einander liegend durch eine geschmolzene Mischung von 2 Th. Stearinsäure und 1 Th. Wachs oder Paraffin zieht und hierauf, sobald die Masse erstarrt, jedoch noch warm ist, durch ein Zieheisen führt, das die überschüssige Masse abstreift. Mittels einer Schneidemaschine werden alle Kerzchen in bestimmte Längen geschnitten, mit der entzündlichen Masse versehen und in Schächtelchen gebracht.

Knochenkohle.

Knochenkohle. Die Knochenkohle (Spodium, Beinschwarz), durch Glühen der von Fett befreiten Knochen bei Luftabschluss [1]) erhalten, wurde von Derosne (1812) empfohlen und von Dumont (1828) in der Zuckerfabrikation eingeführt (vgl. S. 565). Durch das Glühen zersetzt sich die organische Substanz der Knochen und geht zum Theil über als Theeröl, zum Theil auch als kohlensaures Ammoniak. Als Rückstand

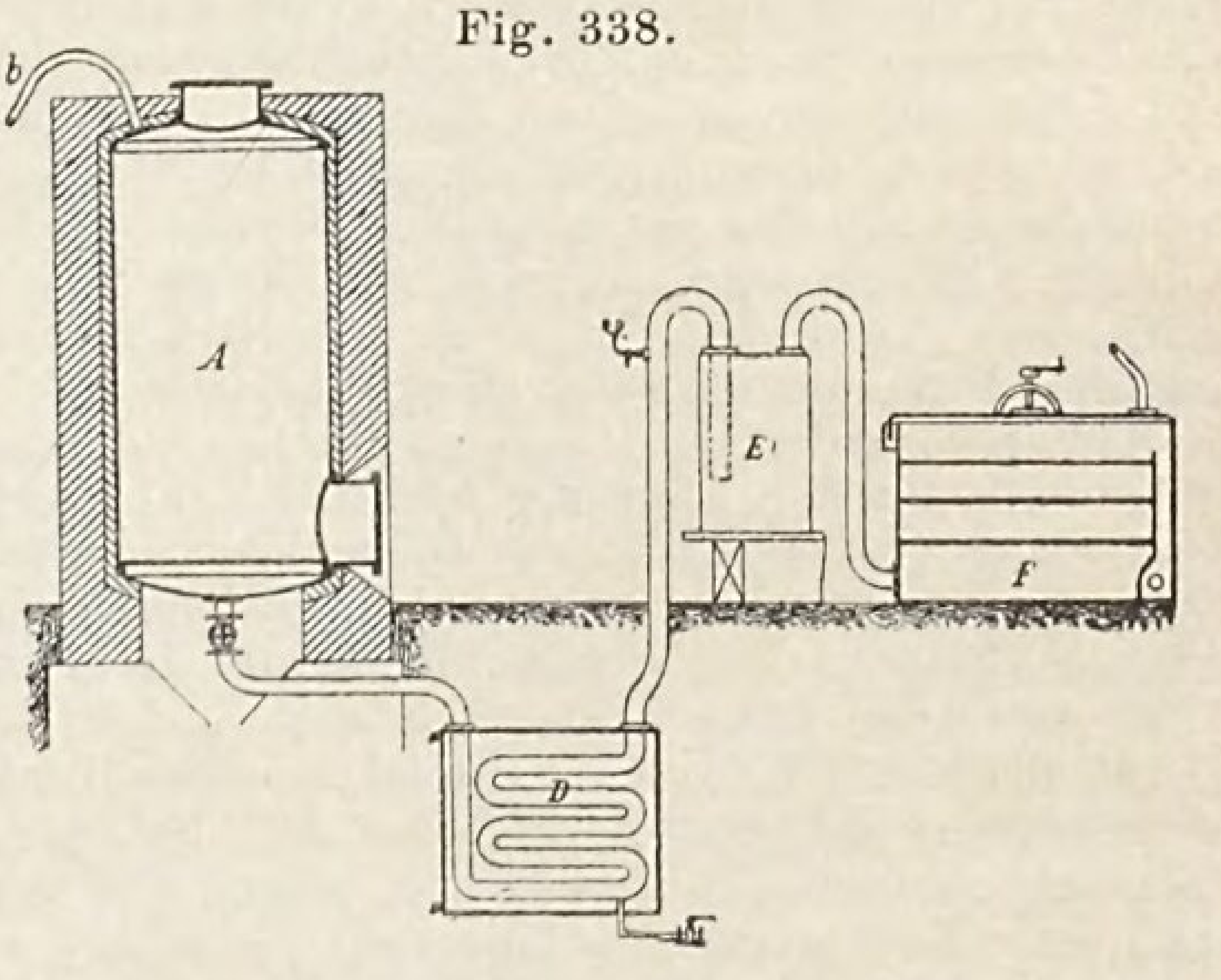
1) Vgl. J. 1874. 695; 1875. 812; 1876. 782; 1877. 734; 1878. 858; 1879. 785; 1880. 576; 1881. 625; 1882. 790; 1883. 1136; 1884. 1166.

bleibt die Knochenkohle, die noch vollkommen die Form und die Knochenstructur beibehalten hat.

Darstellung der Knochenkohle. Zunächst ist für den Zweck der Darstellung der Knochenkohle eine sorgfältige Auswahl der Knochen erforderlich; man wählt die härtesten und dicksten Stücke und verwendet die Knochen am besten im frischen Zustande, wo sie am reichsten sind an organischer Substanz. Ehe man die Knochen verkohlt, müssen dieselben zur Entfernung des Fettes mit Wasser ausgekocht oder durch Dampf ausgedämpft und getrocknet oder mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden. Das so erhaltene Fett (5 bis 6 Proc. vom Gewicht der Knochen) gibt ein werthvolles Nebenprodukt der Knochenkohlefabrikation ab. Man verkohlt die in grössere oder kleinere Stücke zerbrochenen Knochen entweder auf die Weise, dass man die flüchtigen Produkte dabei auffängt (Verwerthung der Nebenprodukte Ammoniak, Kohlenwasserstoffe u. dgl.) oder dass man dieselben verbrennen lässt. Im ersteren Falle bringt man die Knochen in eiserne Retorten oder Cylinder, ähnlich denen, in welchen die Steinkohlen behufs der Leuchtgasfabrikation verkohlt werden, und fängt die bei der Verkohlung entweichenden Produkte in Vorlagen und Kühlapparaten auf. Angeblich erhält man auf diese Weise eine minder entfärbende Kohle, als wenn man die Knochen in eisernen Töpfen verkohlt und die flüchtigen Produkte verbrennen lässt. Man benutzt daher in Deutschland häufig noch die ältere Methode, die so ausgeführt wird, dass man eiserne Töpfe von etwa 25 Liter Inhalt mit zerschlagenen Knochen füllt, die Töpfe übereinander stürzt, die Fugen zwischen den Mündungen mit Lehm verstreicht und die Töpfe in den Brennraum eines Ofens bringt, in welchem sie durch die Flammen eines daneben liegenden Feuerraums erhitzt werden. Nach einiger Zeit entzünden sich die aus den Fugen der Töpfe austretenden Dämpfe von selbst und bewirken das fernere Verkohlen der Knochen, dessen Beendigung man an dem Aufhören der Dämpfeentwickelung erkennt. Die Töpfe sind in einem Flammenofen mit äusserer Feuerung aufgestellt, in welchem die Flamme gleichmässig zwischen den Topfreihen durchzieht. Diese Topföfen haben den Vorzug grosser Einfachheit und Sicherheit des Betriebes, dagegen sind sie keineswegs brennstoffsparend. In letzterer Beziehung verdienen Röhren- und Retortenöfen den Vorzug.

Z w i l l i n g e r will zum V e r k o h l e n der K n o c h e n mit ü b e r h i t z t e m W a s s e r d a m p f e unter Gewinnung der Nebenprodukte einen grossen eisernen, mit Isolirmasse umgebenen Behälter *A* (Fig. 338) mit den Knochen füllen, während durch Rohr *b* überhitzter Wasserdampf zugeführt wird. Die entwickelten Dämpfe entweichen durch die Kühlschlange *D* nach eisernen Waschgefässen *E* zum Gasreiniger *F*. — Zur Wiederbelebung des Spodiums in den Zuckerfabriken lässt man Dampf von 2 Atm. aus einem Kessel in einen starken gusseisernen Ueberhitzer treten. Die dem direkten Feuer ausgesetzten Gussröhren werden vor dem Durchbrennen dadurch geschützt, dass man dieselben vor der Zusammenstellung des Apparates mehrere Male mit einer aus 2 Th. Lehm und 1 Th. Kieselguhr bestehenden Mischung, welche in sehr dünnem, wässerigem Syrupe aufgeschwemmt sind, bestreicht. Es entsteht hierdurch ein dünner Ueberzug, welcher sehr fest haftet und das Rohr von aussen gegen die Flammen schützt. Die Innenseite des Rohrsystemes soll im Laufe der Zeit von einer sehr fest anliegenden Schicht von krystallisirtem Eisenoxyde überzogen werden, wodurch jede weitere Zerstörung des Eisens verhindert wird (vgl. J. 1883. 1136).

Fig. 338.



Im Durchschnitt erhält man beim Verkohlen der Knochen 55 bis 60 Proc. Knochenkohle, in welcher die eigentliche Kohle mit fast der zehnfachen Menge ihres Gewichtes an mineralischen Bestandtheilen gemengt ist. Diese Menge verringert sich aber durch das Sortiren, Ausstäuben, besonders aber durch das Brechen noch um einige Procente. Eine Analyse getrockneter

Knochenkohle gibt in 100 Th.: 10 Th. Kohle, 84 Th. Calciumphosphat und 6 Th. Calciumcarbonat. Beim Liegen an der Luft zieht die Knochenkohle 7 bis 10 Proc. Feuchtigkeit an, worauf beim Ankauf zu achten ist. Die verkohlten Knochen werden durch besondere Maschinen gekörnt, wobei die Erzeugung von feinem Pulver möglichst vermieden werden muss, da die feine Knochenkohle geringere absorbirende Eigenschaften besitzt, als die gekörnte.

Eigenschaften der Knochenkohle. Die Knochenkohle hat in hohem Grade die bereits i. J. 1811 von Figuier erkannte Eigenschaft, organische und unorganische Stoffe, namentlich Kalk, Kalisalze und färbende Substanzen aus Lösungen aufzunehmen. Gewaltige Mengen von Knochenkohle verbrauche die Zuckerfabriken und Zuckerraffinerien, die Glycerin-, Paraffin- und Ceresinfabriken und Stiefelwichsfabrikanten.

Probe der Knochenkohle. Je grösser das Entfärbungsvermögen der Knochenkohle ist, desto höher ist der Werth derselben, obgleich das Entfärbungsvermögen nicht proportional dem Entkalkungs- und Entsalzungsvermögen zu sein scheint. Es ist demnach wesentlich, die entfärbende Kraft einer Kohle kennen zu lernen. Dies geschieht, indem man die Kohle mit einer anderen von bekannter Qualität vergleicht. Payen schlägt dazu vor, gleiche Mengen mit Caramel gefärbten Wassers mit gleichen Mengen Kohle zu behandeln und die Flüssigkeit abzufiltriren. Diejenige Kohle, welche die hellste Flüssigkeit gibt, ist demnach auch die beste Sorte. Bei der Bestimmung der relativen entfärbenden Wirkung mehrerer Kohlensorten erhielt Bussy bei gleichen Mengen folgende Resultate:

Gewöhnliche Knochenkohle	1
Knochenkohle mit Salzsäure behandelt	1,6
Ausgezogene Knochenkohle mit Kaliumcarbonat geglüht	20
Blut mit Kaliumcarbonat geglüht	20
Blut mit Calciumcarbonat geglüht	20
Leim mit Kaliumcarbonat geglüht	15,5

Nach den Versuchen von Brimmeyr über das Entfärbungsvermögen der Knochenkohlen ergaben sich folgende Resultate: 1) die Absorptionsfähigkeit hängt nicht ab von der Structur der Knochenkohle, dem mechanischen Zusammenhang der Knochentheile, sondern von der Menge der darin enthaltenen reinen Kohle; 2) die Mengen der von Knochenkohle verschiedener Zusammensetzung absorbirten Substanzen sind auf reine Kohle bezogen gleich und wahrscheinlich unabhängig von der verschiedenen chemischen Natur des löslichen absorbirten Stoffes; 3) die mit einer Substanz gesättigte Knochenkohle behält ihre Absorption für andere Substanzen verschiedener chemischer Natur bei; 4) die Knochenkohle wirkt um so rascher, je weniger ihre capillare Structur, sei es durch mechanische Zerkleinerung, sei es durch Auflösen der Kalksalze in Säuren verändert wird. Aehnliche Resultate erhielt H. Schulz. Die stärkste entfärbende Wirkung zeigt Kohle mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt und einem niedrigen Volumengewicht. Neuerdings (1876) hat K. Vierordt die Spectralanalyse mit Erfolg zur Ermittelung der entfärbenden Kraft der Knochenkohle anzuwenden versucht.

Wiederbelebung der Knochenkohle. Bekanntlich wird die Knochenkohle hauptsächlich zur Reinigung des Zuckersaftes angewendet (S. 564). Wenn eine gewisse Menge dieses Saftes durch die Kohle filtrirt worden ist, so hat dieselbe ihre reinigende Kraft verloren. Fast allgemein führt man jetzt die Wiederbelebung der Kohle so aus, dass man dieselbe erst durch Wasser von allen löslichen Theilen befreit und darauf durch Glühen die organischen Substanzen zerstört. Die gebrauchte Thierkohle lässt sich auf diese Weise 20 bis 25 Mal wieder beleben. Dieses Verfahren hat den Nachtheil, dass während des Glühens die organischen Substanzen nicht vollständig zerstört werden und als Kohle in den Poren der Kohle zurückbleiben, wodurch die entfärbende Kraft der Kohle verringert wird. Vortheilhafter ist es, die Kohle erst gähren zu lassen, oder statt dessen mit Aetznatronlauge auszukochen, dann mit verdünnter Salzsäure zu behandeln, auszukochen und zuletzt zu glühen. Der Salzsäureverbrauch zum Wiederbeleben (Entkalken, Entsalzen) der erschöpften Knochenkohle ist in den Zuckerfabriken ein sehr beträchlicher. In neuerer Zeit hat man den beachtenswerthen Vorschlag gemacht, die Entkalkung der Knochenkohle mit Holzessigsäure auszuführen. Die wiederbelebte Knochenkohle wird ausgewaschen und schliesslich gedämpft, getrocknet und unter Luftabschluss geglüht.

Surrogate der Knochenkohle. Als Ersatzmittel für die Knochenkohle hat man geglühten bituminösen Schiefer, Torfkohle, Seetangkohle, Braunkohlenkoks u. dgl. vorgeschlagen, ohne aber den beabsichtigten Zweck zu erreichen.

Milch und Milchprodukte.

Milch. Milch[1]) ist die bekannte in den Brustdrüsen der weiblichen Säugethiere, hier allein der Kuh, abgesonderte Flüssigkeit, welche alle dem Thierkörper nothwendigen organischen und anorganischen Stoffe in hinreichender Menge enthält, um an und für sich bei längerem Genuss nahrungsfähig zu sein, und alle den Jungen erforderlichen Stoffe in einer zum Wachsthum genügenden Menge zu liefern. Die Hauptbestandtheile der Milch sind Milchzucker, Caseïn (Käsestoff), Butterfett, Aschenbestandtheile (J. 1884. 1053) wie Chlorkalium, Chlornatrium, Calciumphosphat u. s. w. und Wasser.

Milch enthält:

Trockensubstanz	6,8	bis	17,1	Proc.
Fett	1,4	„	7,2	„
Albuminate	2,2	„	6,2	„
Zucker	1,0	„	5,2	„
Salz	0,1	„	1,7	„

Die Zusammensetzung derselben ist daher sehr verschieden.

Die Milch ist ein Gemenge ausserordentlich fein zertheilter, in Wasser unlöslicher Stoffe mit einer wässerigen Flüssigkeit. Unter dem Mikroskope zeigt sich, dass die weisse Farbe von den Milchkügelchen herrührt. Diese Kügelchen sind meist kugelrund, gelblich, mit dunklem Rande bei durchfallendem und perlenartig glänzend bei auffallendem Lichte. In der Ruhe sammeln sich diese Kügelchen auf der Oberfläche und bilden den Rahm (Sahne, Kern, Oberes), unter welchem sich eine bläuliche durchscheinende Flüssigkeit befindet, welche den Milchzucker, die Salze und das Caseïn als Caseïnnatron gelöst enthält. Lässt man die Milch längere Zeit stehen, so wird ein Theil des Milchzuckers in Milchsäure umgewandelt, welche letztere das Caseïnnatron zersetzt und Caseïn frei macht, das sich als im Wasser unlöslich ausscheidet. Man sagt dann, die Milch gerinnt. Durch längeres Stehenlassen wird aller Milchzucker in Milchsäure umgewandelt (J. 1884. 1050). Eine ähnliche Gerinnung der Milch wird bewirkt, wenn man frische Milch mit Laab zusammenbringt. Zur Darstellung des Laabs wird der frische Kälbermagen ausgewaschen, in einem Rahmen ausgespannt an der Luft oder am Feuer getrocknet. Beim Gebrauche wird ein Streifen abgeschnitten, in einer kleinen Menge warmen Wassers eingeweicht und der Milch bei 30 bis 35° zugemischt. Nach zwei Stunden ist diese geronnen. 1 Th. Laab ist hinreichend, um 1800 Th. Milch zum Gerinnen zu bringen. Die Wirkung des Laabs ist nicht bekannt, sie besteht nicht, wie man früher annahm, darin, dass ein Theil Milchzucker sogleich in Milchsäure verwandelt wird, da, wie die Erfahrung gelehrt hat, auch alkalisch reagirende Milch durch Laab zum Gerinnen gebracht werden kann. Die von dem ausgeschiedenen Caseïn abfiltrirte Flüssigkeit führt den Namen Molken. Bei sauer gewordener Milch enthalten die Molken wenig Milchzucker, aber viel Milchsäure (saure Molken); bei durch Laab geronnener Milch ist hingegen aller Milchzucker und keine Milchsäure in den Molken enthalten (süsse Molken). Die letztere Flüssigkeit wird bis zu einem gewissen Grade abgedampft, um daraus den Milchzucker krystallisirt zu erhalten (J. 1884. 1060). Die in harten, halbdurchsichtigen Krystallkrusten anschiessende Substanz wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Der Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$ schmeckt nur wenig süss, löst sich in 6 Th. kaltem und 2 Th. siedendem Wasser und kann nicht in die Alkoholgährung, wohl aber in die Milchsäuregährung übergehen. Durch die Einwirkung verdünnter Säuren und gewisser ungeformter Fermente geht aber der Milchzucker in Laktose (Galaktose), eine dem Traubenzucker ähnliche Zuckerart über und ist deshalb indirekt gährungsfähig. Man verwendet ihn zuweilen als Reductionsmittel bei der Herstellung von Silberspiegeln. 100 Th. käuflichen Milchzuckers aus der Schweiz (I) und aus Giesmannsdorf in Schlesien (II) enthielten:

(Randvermerke: Molken. — Milchzucker.)

1) Literatur: W. Fleischmann, Das Molkereiwesen, Braunschweig 1875 bis 1878; Die Kuhmilch, ihre Erzeugung und Verwerthung von Freytag, Werner, Eisbaum, Fleischer und Hauenstein, Bonn 1879; C. Husson, Le lait, la crême et le beurre, Paris 1878; J. 1880. 701; 1881. 828; 1882. 913; 1883. 966; 1884. 1050.

	(I)	(II)
Salze	0,03	0,16
Unlösliche Stoffe	0,03	0,05
Fremde organische Stoffe . . .	1,14	1,29
Milchzucker	98,80	98,50
	100,00	100,00

Prüfung der Milch.

Namentlich in grossen Städten kommt es vor, dass Milch mit Wasser verdünnt oder abgerahmt wird. Um dieses nachzuweisen sind verschiedene Untersuchungverfahren[1]) vorgeschlagen, auf welche jedoch, wegen des zweifelhaften Werthes vieler derselben (vgl. J. 1882. 937) verwiesen werden muss. Erwähnt möge nur werden dass bei Gelegenheit der Berliner Molkereiausstellung im J. 1879 eine Anzahl Fachmänner zur Besprechung über Festsetzung einer Grundlage für die gesetzlichen Verordnungen betreffend Milch zusammentraten und ihren diesbezüglichen Ansichten in folgender von Sell, Kirchner, Klenze, P. Vieth, Soxhlet, Orth und Wittmack unterzeichneten Schrift Ausdruck gaben.

α) Basis für die Verordnungen betreffend Milch. 1) Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch mittels eines amtlich geprüften Aräometers mit möglichst weiter Skala (Ausdehnung der Skala 26 bis 36, Intervalle 5 Millimeter), unter Berücksichtigung der vorhandenen Temperatur-Correktions-Tabellen bietet bis jetzt das einzige Mittel, rasch verdächtige Milch zu entdecken. Instrumente mit willkürlicher Skala sind nirgends zulässig. 2) Milch, deren specifisches Gewicht, welches nach allen bis jetzt vorliegenden Erfahrungen unter normalen Verhältnissen der Haltung und Fütterung des Viehes nur in den seltensten Fällen über die Grenze von 1,029 bis 1,033 hinausgeht, ausserhalb dieser Grenzen liegt, ist als verdächtig anzusehen und der chemischen Analyse zu unterwerfen, wobei der Chemiker die näheren Umstände, besonders die lokalen Verhältnisse eingehend zu prüfen hat. 3) Es erscheint als unbedingt nöthig, dass der mit der Untersuchung betraute Chemiker sich eine möglichst genaue Kenntniss der Haltung und Fütterung des Milchviehes, sowie der Verhältnisse des Milchhandels innerhalb des Bezirkes, auf welchen sich seine Thätigkeit erstreckt, verschaffe. Dadurch, dass er über ein grösseres Material derartiger Beobachtungen verfügt, wird sein Urtheil wesentlich an Sicherheit gewinnen. 4) Bei der Entnahme der zur Prüfung dienenden Milchquantitäten ist sorgfältigst darauf Rücksicht zu nehmen, dass dieselben auch wirklich wahre Durchschnittsproben darstellen. Die Prüfung der Milch darf nicht bei Temperaturen über 25° vorgenommen werden. 5) Falls ein Instrument länger als ein Jahr im Gebrauch bleiben sollte, ist dasselbe wiederholt auf seine Richtigkeit zu prüfen. 6) Ein einigermaassen sicherer Rückschluss auf den Fettgehalt der Milch aus der nach irgend welcher Methode ermittelten Rahmmenge ist unmöglich. 7) Wenn irgend thunlich, soll in zweifelhaften Fällen die Stallprobe gemacht werden, hierbei ist ganz besonders auf das Ausmelken der Kühe Gewicht zu legen. 8) Da die auf Undurchsichtigkeit der Milch beruhenden optischen Methoden im Princip falsch sind, erscheinen sie für die polizeiliche Controle als unbrauchbar. 9) Eine Verurtheilung kann nur dann stattfinden, wenn sämmtliche in vorstehenden Paragraphen angeführten Cautelen (Probenahme, Benutzung der Instrumente) die gehörige Berücksichtigung fanden. 10) Abgesehen von der Untersuchung der Milch auf das specifische Gewicht ist dieselbe auch noch darauf hin zu prüfen, ob sie nicht nach anderer Richtung (abnormes Verhalten in Bezug auf Aussehen, Geruch, Geschmack und dergl.) gegründeten Verdacht zur Beanstandung bietet. 11) Ergibt sich ein Verdacht, so hat der controlirende Beamte eine Durchschnittsprobe vorschriftsmässig zu entnehmen und dieselbe dem Chemiker zu überweisen. Da es unmöglich ist, die Verfälschung der Milch sofort festzustellen, ist von der Confiskation Abstand zu nehmen, sofern die Milch nicht Erscheinungen zeigt, welche an reiner, normaler Milch nicht beobachtet werden. *β) Constatirung der Verfälschung.* 1) Die Constatirung der Verfälschung kann durch chemische Analyse bezw. durch Stallprobe erfolgen. 2) Es ist für den Experten unumgänglich nothwendig, sich an Minimalzahlen zu halten; für Fett soll als Minimalzahl 2,5 Proc. festgesetzt werden; es ist wünschenswerth, dass ausserdem das Verhältniss von Eiweiss zu Fett Berücksichtigung finde; dieses Verhältniss glauben wir vorläufig auf 100 Eiweiss zu 80 Fett feststellen zu können. 3) Die Stallprobe bietet nur durch die vergleichende Feststellung des specifischen Gewichtes sichere Anhaltspunkte und ist möglichst am folgenden Tage, spätestens nach Verlauf von 48 Stunden vorzunehmen und darf sich nur auf Milch beziehen, welche von gleichen Melkzeiten stammt. 4) In den meisten Fällen wird es möglich sein, auf Grund des specifischen Gewichtes, sowie des Fettgehaltes der Milch event. auch auf

1) Vgl. J. 1880. 704; 1881. 833; 1882. 922; 1883. 970; 1884. 1053.

Grund der Stallprobe ein definitives Urtheil abzugeben — im anderen Falle wird es nothwendig sein, auf eine weiter gehende analytische und mikroskopische Prüfung der Milch zurückzugreifen. Eine absolute Gewissheit in allen Fällen zu erlangen ist nicht möglich — selbst nicht auf Grund einer vollständigen chemischen Analyse. Princip des Vorgehens muss aber sein, die Fälschungen auf das möglichst geringe Maass zurückzuführen und die Verurtheilung Unschuldiger mit möglichster Sicherheit auszuschliessen. Magermilch muss als solche declarirt sein (vgl. J. 1884. 1056).

Anwendung der Milch. Die Milch dient theils für sich als Nahrungsmittel, theils zur Fabrikation von Butter und Käse. Man benutzt sie ferner zum Anstreichen der Wände und zum Entfärben und Klären einiger Flüssigkeiten. Eine in Frankreich häufig vorkommende Steuerdefraudation besteht darin, dass man unter dem Namen Portwein Xeres declarirt, der mit Alkannawurzel gefärbt ist und der später durch Milch wieder entfärbt wird. Die in neuerer Zeit nach den Vorschlägen von Horsford in Cambridge und dessen Assistenten Gail Bordon (von einer amerikanischen Gesellschaft in Cham bei Zug, ferner von der „Alpina" zu Luxburg (Thurgau) in der Schweiz, ferner in London, in Mailand, in Hamburg die Holsteinische Milchgesellschaft, in Kempten im Algäu und zu Hildburghausen) durch Eindampfen der Milch im Vacuumapparat und Rohrzuckerzusatz erhaltene condensirte Milch ist nach Analysen von Soxhlet in folgender Weise zusammengesetzt:

	Italian condensed Milk Company in Mailand	*Anglo-Swiss condensed Milk Company* in Cham
Wasser und flüssige Substanzen	26,88 Proc.	24,70 Proc.
Salze	2,26 „	2,11 „
Fette	8,67 „	6,02 „
Albumin	11,07 „	9,77 „
Zucker	51,12 „	57,40 „

Die condensirte Milch vertheilt sich in 4,5 bis 5 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften einer vollkommen reinen Milch hat, die mit etwas Zucker versüsst ist (vgl. J. 1882. 917; 1884. 1058).

Butter. Die Butter wird aus der Milch auf folgende Weise dargestellt: Man lässt an kühlen Orten den Rahm aus der Milch sich ausscheiden, schöpft denselben mittels eines Löffels ab und bringt ihn in die Rahmtöpfe, in welchen er so lange stehen bleibt, bis er unter wiederholtem Umrühren dick und säuerlich geworden ist. Darauf bringt man den Rahm in die Butterfässer, in welchen durch anhaltendes Schlagen, durch das Buttern, die Fettkügelchen, die in dem Rahm nicht mehr im flüssigen, sondern im festen Zustande enthalten sind, zu Klumpen sich vereinigen, während das Caseïn mit einer kleinen Menge Butter gebunden in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Neuerdings wird die Butter aus der Milch vielfach durch Schleudern (Centrifugen) abgeschieden (J. 1880. 770; 1882. 919; 1883. 975).

Der Gehalt an Caseïn und Wasser bewirkt, dass die Butter leicht verdirbt und ranzig wird. Um diesem Uebelstande zu begegnen, pflegt man in den meisten Ländern die Butter zu salzen (in Süd- und Westdeutschland wird die Butter ungesalzen verbraucht), indem man dieselbe im ausgewaschenen Zustande mit Salz zusammenknetet. Man rechnet auf ein Kilogrm. Butter 30 bis 40 Grm. Kochsalz. In England benutzt man anstatt des Kochsalzes ein Gemenge von 4 Th. Kochsalz, 1 Th. Salpeter und 1 Th. Zucker. Ein anderes Mittel, dem Verderben der Butter vorzubeugen, ist das Auslassen derselben, d. i. ein Schmelzen, bis die anfänglich trübe Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, wodurch Wasser und Caseïn, also die Bedingungen zur Verderbniss entfernt werden. Zum Färben der Butter, welches gewöhnlich im Winter geschieht, zu welcher Zeit die Butter eine weisse Farbe hat, verwendet man Orlean, Curcuma oder den Saft der Möhren oder Ringelblume oder endlich auch gewisse gelbe Theerfarbstoffe.

Chemische Natur der Butter. Die Butter besteht aus einem Gemenge verschiedener Glyceride (Glycerinäther oder -ester), welche bei der Verseifung in Glycerin und eine Anzahl von Säuren aus der Reihe der Fettsäuren zerfallen. Die nicht flüchtigen Säuren sind: die Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ und die Butterölsäure ($C_{17}H_{30}O_2$), die flüchtigen die Buttersäure ($C_4H_8O_2$), die Capronsäure ($C_6H_{12}O_2$), die Caprylsäure ($C_8H_{16}O_2$) und die Caprinsäure ($C_{10}H_{20}O_2$). Letztere Säuren bilden in Form von Glyceriden das Butterfett oder Butyrin und sind die Ursachen des eigenthümlichen Geruches der Butter [1]).

1) Butteruntersuchung: J. 1879. 944; 1880. 711; 1881. 829 u. 838; 1882. 928; 1883. 978; 1884. 1062.

Kunstbutter. Die Kunstbutter wird gegenwärtig in grossen Mengen fabricirt. Die ursprüngliche Methode ihrer Darstellung bestand darin, die Butter aus Fettarten, die nicht allein in der Milch, bez. dem Rahme vorkommen, sondern alle verschiedenen thierischen Fette zusammensetzen, die man als Talg- oder Schmalzarten bezeichnet. Da sie in diesen in grossen Mengen für niedrigen Preis zu haben sind, so lag der Gedanke nahe, dieselben zu einem Produkt zu verarbeiten, welches in seiner Zusammensetzung und Eigenschaft mit der Butter übereinstimmt. Die einfachste Bereitungsweise war, aus dem durch Erwärmen erweichten Talge das Uebermaass von festem Stearin durch Auspressen zu entfernen, wobei ein weicheres Gemisch von flüssigem Oleïn mit Palmitin und dem Reste des Stearins erhalten wurde. Ein solches Gemenge wurde früher Margarin genannt; hiervon ist der Name Oleomargarin abgeleitet, mit welchem die Kunstbutter häufig bezeichnet wird. Auf diese Weise wurde schon vor längerer Zeit die „Prima Wiener Sparbutter“ in grosser Menge, u. a. seit 1873 von F. A. Sarg's Sohn u. Co. in Liesing, fabricirt, die auch in Deutschland Verbreitung gefunden hat, aber, wenn auch brauchbar in der Küche und der Kuchenbäckerei, doch weniger geeignet war, zum Brote gegessen zu werden, weil sie weder dieselbe Consistenz, noch den Geruch und Geschmack der Naturbutter besass. Dieser Mangel scheint nur dadurch beseitigt werden zu können, dass man das Fett, welches die Butter liefern soll, derselben Behandlung unterwirft, welches das in der Milch enthaltene Fett beim Buttern erleidet; man ging daher dazu über, bei der Fabrikation der Kunstbutter saure Milch zu verwenden, um ihr den Geruch und Geschmack zu ertheilen, während ihr die Farbe durch Orlean gegeben wurde, dessen Farbstoff sich von dem in der Rahmbutter enthaltenen nur sehr wenig unterscheidet.

Die Fabrikation nach diesem Princip ist zuerst 1869 von Mège-Mouriès in Vincennes auf Anregung von Napoleon III. zur Ausführung gekommen und hat später dem belagerten Paris gute Dienste geleistet. Der mit kaltem Wasser gewaschene und in einer Hackmaschine zerkleinerte Talg wird in einem 1 Meter weiten Cylinder von verzinktem Eisenblech eingeschmolzen, der in einem hölzernen Kübel steht, in welchem Wasser durch Dampf erhitzt wird. Wenn die Fettmasse auf 47° erwärmt ist, wird der Dampf abgesperrt, weil dann die Temperatur des Fettes noch auf 60° steigt; aus der klaren, gelben Flüssigkeit setzen sich nun in der Ruhe die Fetthäute auf den Boden ab; wenn dies vollständig geschehen ist, wird die flüssige Masse in grosse hölzerne, auf kleinen Rädern ruhende Kasten abgelassen und in diesen in einen 20° warmen Raum gefahren, um hier langsam abzukühlen. Nach 12 bis 24 Stunden hat sich genug Stearin körnig krystallinisch ausgeschieden; die Kasten werden in den Pressraum gebracht, wo bei einer Lufttemperatur von 30° die noch immer weichen Fettmassen in Presstüchern einem allmählich gesteigerten Drucke ausgesetzt werden, wie solches in den Stearinkerzenfabriken üblich ist. Das ölartig flüssige Fett fliesst hierbei in zinnerne Behälter; die Presskuchen haben noch etwa $^1/_6$ der Dicke der eingelegten Fettstücke und bestehen aus weissem Stearin, welches an die Kerzen- oder Seifenfabrikation abgegeben wird. Das ausgepresste Oel, welches aus einer warm gesättigten Auflösung von Stearin und Palmitin in Oleïn besteht (sogenanntes Oleomargarin) wird auf 20° abgekühlt und dann in Butterfässern mit saurer Milch und etwas Orleanfarbstoff verarbeitet (auf 50 Kilogrm. Oel kommen 8 bis 10 Kilogrm. saure Milch und 50 Grm. Orleanlösung mit etwas Natriumbicarbonat). Nach 10 bis 15 Minuten ist ein gleichmässiges Gemisch entstanden, das man durch eine Oeffnung im Boden in ein Gefäss entleert, wo es mit zerstossenem Eis durchgerührt wird, um zu verhindern, dass das entstandene Fett körnig ausscheidet. Nach 2 bis 3 Stunden wird die Masse herausgenommen und auf Tischen mit schwach geneigter Platte zerbröckelt, damit das Eis herausschmilzt. Dann wird sie in Partien von etwa 15 Kilogrm. noch einmal im Butterfasse mit saurer Milch verarbeitet, von welcher nur soviel aufgenommen wird, als nöthig ist, um der Masse den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Butter zu ertheilen. Endlich wird die fertige Butter gesalzen, indem 2 bis 3 Proc. Kochsalz hineingeknetet werden. — Unlängst hat sich Mège ein Verfahren patentiren lassen, durch welches ein mit der Rahmbutter noch vollkommener übereinstimmendes Fabrikat dadurch erhalten werden soll, dass man das feste Fett nicht nur den Einwirkungen unterwirft, welche beim Buttern stattfinden, sondern es gewissermaassen eine künstliche Verdauung und Milchbildung durchmachen lässt. Zu diesem Zwecke werden zu 200 Kilogrm. festem Fett der feingeschnittene Magen eines Schafes oder Schweines und so viel Calciumphosphat und Salzsäure gesetzt, „dass ein künstlicher Verdauungs-

saft gebildet wird", und durch Erwärmen auf 20 bis 50° eine künstliche Verdauung eingeleitet. Wenn diese eine Stunde lang gedauert hat, steigt eine gelbe Flüssigkeit von angenehmem butterartigen Geruch an die Oberfläche; diese wird abgezogen und bei 45° mit $^1/_4$ Proc. Kochsalz versetzt, welches die Abscheidung einer geringen Menge eines als Ferment wirkenden Stoffes bewirkt. Nach dem Klären lässt man die Masse bei 25° krystallisiren, presst den flüssigen Theil heraus und mischt ihn im Butterfass mit 12 bis 20 Proc. Rahm, welchem $^1/_{1000}$ Bicarbonat und $^1/_{100}$ Kuheuter zugesetzt ist. Nachdem eine halbe Stunde gebuttert ist, lässt man abkühlen und fest werden und quetscht endlich durch Walzen aus der Masse alle Milch heraus und formt sie zum Verkauf. — Mit diesen Angaben stimmt die Beschreibung ziemlich genau überein, welche Gohren und Godefroy von dem gegenwärtig von Sarg in Liesing angewendeten Verfahren geliefert haben. Dort soll bei der letzten Operation durch einen Zusatz von „Butteräther, Cumarin, Vanillin u. dergl." der Butter das eigenthümliche Aroma ertheilt werden. In Deutschland existiren schon zahlreiche Kunstbutterfabriken. Rheinland-Westfalen wird besonders von der Frankfurter „Margaringesellschaft", zwei Fabriken bei Köln und der von Müller u. Co in Oldenzaal versorgt. Besondere Beachtung verdient noch die Mittheilung, dass in Oldenzaal auch bedeutende Mengen des reinsten Olivenöls verbraucht werden; denn diese Angabe lässt auf eine wesentliche Verschiedenheit der Fabrikationsmethode schliessen. Vielleicht kommt dort ein dem sonst üblichen gewissermaassen entgegengesetztes Princip zur Ausführung; ebenso nämlich, wie der Talg in eine Masse von Butterconsistenz durch Entfernung des Ueberschusses von festem Stearin verwandelt wird, so kann dies auch durch Vermehrung des flüssigen Bestandtheils geschehen, und der Gedanke ist daher nahe gelegt, dass zu diesem Zwecke in Oldenzaal das Olivenöl verwendet wird.

In Nachstehendem sind einige Analysen von Naturbutter und Kunstbutter zur Vergleichung gegeben:

	Gehalt in 100 Theilen:			
α) Naturbutter	Fett	Caseïn	Asche	Wasser
Gute Marktbutter	86,06	0,42	0,12	13,77
Schlechte Marktbutter	82,60	0,72	0,20	17,08
Butter von Stockholm (gesalzen)	83,6	0,8	2,7	12,5
Butter von Holstein	87,0	0,5	1,9	10,1
Frische Schweizer Heubutter	70,19	2,59	0,25	26,19
Kochbutter	86,06	0,40	0,14	13,77
β) Kunstbutter	Fett	Caseïn	Asche	Wasser
Amerikanische	87,15	0,57	1,03	15,5
do. von H. Mott	86,01	0,19	1,51	12,29
do. (gesalzen)	82,76	0,18	5,22	11,83
do. aus Bremen	89,67	0,26	2,58	7,49
von der Frankfurter Margarin-Gesellschaft	87,97	0,16	0,17	11,42

Käse. Der Käse[1]) wird aus dem Caseïn dargestellt. Entweder benutzt man abgerahmte Milch oder man wendet die Milch mit dem Rahm an. Im ersteren Falle erhält man mageren Käse, der nur aus Caseïn mit sehr wenig Butter besteht, im zweiten Falle fetten Käse (Schweizer, holländischen, englischen Käse). Wenn bei der Darstellung der fetten Käse noch Rahm hinzugesetzt wird, so erhält man Rahmkäse. Den mageren Käse stellt man in Deutschland dar, indem man die saure Milch, von welcher der Rahm behufs der Butterfabrikation abgeschieden worden ist, auf ein Tuch bringt und abpresst. Die Molken laufen ab, während die Käsematte (Quark, Schmierkäse, weisser Käse) als Brei zurückbleibt, der, mit der Hand in die gebräuchlichen runden Formen (Handkäse) gebracht wird, welche darauf der Luft ausgesetzt werden. Zur Bereitung des fetten Käses wendet man unabgerahmte Milch an, die durch Laab bei einer Temperatur von 30 bis 40° zum Gerinnen gebracht wird. Nachdem die Milch durch die Abscheidung des Caseïns in eine gallertartige Masse verwandelt ist, zerschneidet man die Masse mit einem hölzernen Messer, das Schwert genannt, und presst den Käse. Durch dieses Verfahren, das mehrmals wiederholt wird,

1) Vgl. J. 1880. 713; 1882. 931; 1883. 980.

werden die Molken ziemlich vollständig entfernt. Sobald der Käse anfängt fest zu werden, wird er mit Kochsalz zusammengeknetet und dann in die bestimmte Form gepresst. Der geformte Käse wird einige Zeit lang in erwärmte Molken getaucht, bis er eine Rinde erhält, und nach dem Abtrocknen von Neuem gepresst. Sodann wird der Käse mit Kochsalz eingerieben, zum Trocknen auf ein Brettergestell gelegt und unter sorgfältiger Behandlung, die je nach der Art der Käse eine verschiedene ist, seiner Reife zugeführt. Die blasige Beschaffenheit einer Käsesorte (wie des Schweizerkäses) rührt davon her, dass bei seiner Darstellung die Molken nicht vollständig getrennt werden, der in denselben enthaltene Milchzucker in Krümelzucker, und letzterer während des Reifens des Käses in Alkohol und Kohlensäure verwandelt wird; die Kohlensäure bewirkt bei ihrem Entweichen die Auflockerung der Käsemasse. Bei dem holländischen Käse, der blasenfrei ist, verhindert der grössere Kochsalzzusatz die Umwandelung des Milchzuckers. Die Qualität der Käse ist ferner von der Temperatur und Beschaffenheit der Räume, in denen die Käse während des Reifens lagern, abhängig.

Aus der Molke scheidet man durch Erhitzen derselben bis auf 100° unter Zusatz von Essig (Molken- oder Schottenessig) in Form kleiner Flocken den Zieger aus, den man in einer Mulde sammelt und dann auspresst. Man stellt aus dem Zieger nach dem Salzen Käse dar oder benutzt ihn zur Herstellung des grünen Käses, indem man den Zieger mit grünem Kräutermehl (aus dem blauen Steinklee, *Melilotus coerulea*) zusammenknetet und die Masse dann in die bekannten Formen bringt. Zu 1 Kilogrm. Zieger gebraucht man die Molke von 32 bis 48 Liter Milch.

Die Theorie des Käsebildungsprocesses ist noch keineswegs genügend erklärt. Auf alle Fälle spielt die Hefe eine grosse Rolle bei der Käsebildung. Wie Hallier gezeigt, ist der frische Käse ganz dicht mit Kernhefe erfüllt. Ohne dieselbe kann kein Käse entstehen und durch Zusatz geeigneter Hefe hat man sogar die Dauer der Käsebereitung und seine Qualität bis zu einem gewissen Grade in der Gewalt. Die chemisch-physikalische Veränderung, welche der Käse an der Luft erleidet, lässt sich namentlich an den mageren Käsesorten beobachten. Im frischen Zustande ist der Käse weiss wie Kreide, beim Liegen im feuchten Zustande wird er gelb und durchscheinend (er wird zeitig oder speckig) und nimmt den eigenthümlichen Käsegeruch an. Mit dem Alter verliert der Käse allen Zusammenhang und zerfliesst zu einer schmierigen Masse. Diese Veränderungen beginnen auf der Oberfläche und pflanzen sich vollkommen gleichförmig ins Innere fort. Wenn man einen mageren Käse zerschneidet, so bemerkt man einen gelben speckigen Ring, welcher einen scharf begrenzten weissen Kern umgibt. Der Ring wird von Tag zu Tag breiter, bis zuletzt die ganze Masse gleichförmig ist und der Kern verschwindet. Das Speckigwerden des Käses rührt her von einer Ammoniak- oder von einer Säureentwickelung, beide machen den weissen Käse durchscheinend. Die kräftig riechenden Käsesorten sind ammoniakalisch, die geruchlosen reagiren meist sauer. Chemisch gesprochen ist speckig magerer Käse eine Verbindung von Caseïn mit Ammoniak oder Ammoniakbasen (z. B. Amylamin); gewisse trockene Käsesorten (wie der sogenannte Kräuterkäse) sind Gemenge von trocknem Caseïn mit gewürzhaften Kräutern (Meliloten u. s. w.), flüchtigen Fettsäuren (Valeriansäure, Caprinsäure, Capronsäure u. s. w.) und einigen indifferenten Stoffen (Leucin u. dgl.).

Folgende Zahlen geben die Zusammensetzung eines fetten Süssmilchkäses (I) und eines mageren Sauermilchkäses (II):

	I	II
Wasser	36	44
Caseïn	29	45
Fett	30,5	6
Asche	4,5	5
	100,0	100,0

Neuere Untersuchungen Payen's über in Paris beliebte Käsesorten ergaben folgende Resultate: 1) Käse von Brie; 2) Camembert; 3) Roquefort; 4) doppelter Rahmkäse; 5) alter Käse von Neufchâtel; 6) frischer Käse von Neufchâtel; 7) Chester; 8) Gruyère; 9) gewöhnlicher holländischer; 10) Parmesankäse enthalten in 100 Theilen:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Wasser	45,2	51,9	34,5	9,5	34,5	36,6	35,9	40,0	36,1	27,6
Stickstoffhaltige Substanzen .	18,5	18,9	26,5	18,4	13,0	8,0	26,0	31,5	29,4	44,1
(Stickstoff	2,93	3,00	4,21	2,92	3,31	1,27	4,13	5,00	4,80	7,0)
Fette	25,7	21,0	30,1	59,9	41,9	40,7	26,3	24,0	27,5	16,0
Salze	5,6	4,7	5,0	6,5	3,6	0,5	4,2	3,0	0,9	5,7
Organische stickstofffreie Substanzen und Verlust . . .	5,0	4,5	3,9	5,7	7,0	14,2	7,6	1,5	6,1	6,6

Die in der Kälte und unter Bildung von Kryptogamenvegetationen erzeugten Käse 1 bis 5 reagiren insgesammt in Folge von Ammoniakgehalt alkalisch; die sogenannten gekochten, bei welchen die Erzeugung von Kryptogamen verhindert wird (6 bis 10) haben dagegen ebenso wie frischer Käse eine saure Reaction. Ein Theil des Fettgehaltes unterliegt schon bei Beginn der Käsebildung der Spaltung in Glycerin und fette Säuren.

In Deutschland massenhaft consumirte Käsesorten sind Emmenthaler (I) und Backsteinkäse (II). Nach Analysen von O. Lindt (1868) haben diese Käse folgende Zusammensetzung:

	I		II	
Wasser	37,4	36,7	45,2	35,8
Fett	30,6	30,5	28,2	37,4
Caseïn	28,5	29,0	23,2	24,4
Salze	3,5	3,8	3,4	2,4
	100,0	100,0	100,0	100,0

Endlich seien einige von Hornig (1869) ausgeführte Käse-Analysen angeführt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Wasser .	38,66	56,60	51,21	57,64	36,72	34,08	59,28	49,34
Fett . .	20,14	17,05	9,16	20,31	33,69	28,04	10,44	20,63
Caseïn .	34,90	18,76	33,60	18,51	25,67	23,28	24,09	24,26
Salze . .	6,17	6,78	6,01	3,51	3,71	5,58	6,17	5,45
Verlust .	0,13	0,81	0,02	0,04	0,21	0,02	0,02	0,32
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Holländer-Käse. 2. und 3. Ramadoux-Käse, angeblich aus Bayern. 4. Neufchâtel-Käse. 5. Gorgonzola-Käse. 6. Bringen-Käse oder Liptauer-Käse aus dem Zipser Comitat. 7. Schwarzenberger Käse. 8. Limburger Käse.

Frisch geronnener Käsestoff (Quark) wird, mit Kalk gemengt, zu Kitt und als Beiz- und Verdickungsmittel in der Kattundruckerei angewendet. Eine Lösung von Caseïn in Boraxlösung findet anstatt Tischlerleim und Mundleim Anwendung.

Fleisch und dessen Praeservirung.

Allgemeines. Das, was man im gewöhnlichen Leben mit dem Namen Fleisch[1]) bezeichnet, ist die Muskelsubstanz der Schlachtthiere, umgeben mit mehr oder weniger Fett, und enthaltend Knochen (S. 683).

Die Muskelsubstanz selber ist ein Gemenge von verschiedenen Geweben und Flüssigkeiten, deren Grundlage die thierische Faser oder das Fibrin — eine organisirte Proteïnsubstanz ist. Die einzelnen Muskelfasern, indem sie bündelweise durch Bindegewebe verbunden sind, bilden die Muskeln. Zwischen den Muskelscheiden und Bindegeweben lagert sich das Fett in besonderen

1) J. 1880. 714; 1881. 840; 1882. 933; 1883. 984.

Fettzellen ab. Das Ganze ist von einer Unzahl feiner Blut- und Lymphgefässen durchwebt, welche die Ernährung, und von Nerven, welche die Lebensfunktionen der Muskeln vermitteln. Die Muskelsubstanz ist mit einer proteïnreichen Flüssigkeit, der Fleischflüssigkeit, getränkt, welche eine Anzahl von Substanzen, theils direkt vom Blute ausgeschwitzt, theils im Stoffwechsel der Muskeln entstanden, enthalten; diese Körper sind die Basen Carnin, Kreatinin und Hypoxanthin, das Kreatin, der Inosit oder Muskelzucker, Milchsäure, Inosinsäure, Extractivstoffe und anorganische Substanzen, unter denen Chlorkalium und Magnesiumphosphat vorherrschen.

Bestandtheile des Fleisches.

Ueber die einzelnen Bestandtheile des Körpers der Schlachtthiere geben in neuerer Zeit im grösseren Maassstabe angestellte Versuche, die für die Beurtheilung des Nahrungswerthes des Fleisches der Thiere im gemästeten oder ungemästeten Zustande von grosser Wichtigkeit sind, Aufschluss. Aus diesen Versuchen folgt, dass der Wassergehalt

	beim Lamme	Schafe	Ochsen	Schweine
in ungemästetem Fleische . . .	62	58	—	56
„ halb gemästetem Fleische . .	—	50	54	—
„ ganz „ „ . .	49	40	46	39
„ fettem Fleische	—	33	—	—

beträgt, mit fortschreitender Mästung nimmt daher der Wassergehalt des Fleisches ab und die Trockensubstanz zu, indem ein Theil des Wassers durch Fett ersetzt wird. Im Fleische von gutem Mastviehe erhält man vom Fleischer bei gleichem Gewichte im Mittel etwa 40 Proc. mehr trockne thierische Masse als in dem von ungemästetem Vieh, bei sehr fetten Thieren sogar bis zu 60 Proc. mehr.

Welcher Unterschied in dem Nahrungswerthe des Fleisches von fetten Ochsen im Vergleiche zu dem von mageren Ochsen besteht, das zeigen Breunlin's Versuche, nach welchen 100 Th. Fleisch enthielten:

	vom fetten	vom mageren Ochsen
Wasser	38,97 Proc.	59,68 Proc.
Asche	1,51	1,44
Fett	23,87	8,07
Muskelfleisch . . .	36,65	30,81

Das Fleisch des fetten Ochsen enthält auf 1000 Th. mithin 207 Th. mehr feste Nahrungsstoffe als das Fleisch des ungemästeten Thieres.

Zubereitung des Fleisches.

Das Fleisch wird theils gekocht, theils gebraten. Durch das Kochen erleidet es eine wesentliche Veränderung in seiner Zusammensetzung; je nach der Dauer des Kochens und der Wassermenge tritt eine mehr oder weniger vollständige Scheidung der löslichen Bestandtheile von den unlöslichen Bestandtheilen des Fleisches ein. Die Fleischbrühe enthält lösliche Phosphate mit alkalischen Basen, milch- und inosinsaure Salze, phosphorsaure Magnesia und nur Spuren von phosphorsaurem Kalk: das gekochte Fleisch enthält vorzugsweise phosphorsaure Magnesia. Wenn das als Nahrungsmittel genossene Fleisch in dem Organismus wieder in Fleisch übergehen, wenn ihm die Fähigkeit erhalten werden soll, sich in dem ursprünglichen Zustande wieder zu erzeugen, so dürfen dem frischen Fleische bei seiner Zubereitung keine seiner Bestandtheile entzogen werden. Wenn in irgend einer Weise seine Zusammensetzung geändert, einer seiner Bestandtheile, der zu seiner Constitution gehört, entzogen wird, so ändert sich in gleichem Verhältnisse die Fähigkeit des Fleischstückes, die ursprüngliche Form und Beschaffenheit, von der seine Eigenschaften im lebendigen Körper abhängen, in dem lebenden Körper wieder anzunehmen. Daraus geht hervor, dass das gekochte Fleisch, wenn es ohne die Fleischbrühe genossen wird, zur Ernährung um so weniger sich eignet, je grösser die Wassermenge war, in welcher es gekocht wurde und je länger das Kochen dauerte.

Da das Albumin des Fleisches in seinen Lösungen bereits vor der Siedetemperatur des Wassers gerinnt, so geht beim Auskochen des Fleisches oder bei der gewöhnlichen Methode der Gewinnung der Fleischbrühe das Albumin für die Fleischbrühe zum grössten Theile verloren, da der Schaum, der sich beim Kochen des Fleisches auf der Oberfläche als weisses Gerinnsel abscheidet und abgeschöpft wird, Fleischalbumin ist. Dieser Verlust an nährender Substanz lässt sich vermeiden, wenn man nach Liebig's Vorschrift bei der Bereitung von Fleischbrühe für Kranke, das fein zerhackte Fleisch mit destillirtem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure und etwas Kochsalz zugesetzt wurde, mischt und digerirt und nach einstündiger Digestion die Flüssigkeit von dem Rückstande mittels eines Haarsiebes trennt und den Rückstand durch allmähliches Aufgiessen von destillirtem Wasser noch vollständiger auszieht. Man erhält so einen kalten Fleischauszug von rother Farbe und angenehmem Fleischbrühgeschmacke, welcher kalt genossen wird (beim Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit und setzt ein dickes Coagulum von Albumin und Blutroth ab). 100 Th. Ochsenfleisch geben einen Extract, welcher 2,95 Th. Albumin und 3,05 Th. sonstige, nicht gerinnende Fleischbestandtheile enthält.

Durchschnittlich enthält die Fleischbrühe aus Ochsenfleisch, einschliesslich Leim und Fett, nur 3 Th. feste Fleischbestandtheile. Unter den günstigsten Verhältnissen erhält man aus 1000 Grm. Ochsenfleisch:

in kaltem Wasser löslich . . .	60	geronnenes Albumin . .	29,5
		in der Lösung	30,5
„ „ „ unlöslich . .	170	Leimsubstanz	6,9
		Faser	164,0
Fett	20		
Wasser	750		

Kochen des Fleisches. Die beste Art und Weise, Fleisch zu kochen und Fleischbrühe zu bereiten, ist folgende: Man bringt das zum Kochen bestimmte Fleisch erst dann in den Topf, wenn das darin befindliche Wasser in vollständigem Sieden begriffen ist, unterhält das Sieden einige Minuten lang und erniedrigt dann die Temperatur durch Zusatz von kaltem Wasser auf 70 bis 74°. Wird das Wasser einige Stunden bei dieser Temperatur erhalten, so hat man alle Bedingungen vereinigt, um dem Fleische die zum Genusse geeignete Beschaffenheit zu geben. Indem nämlich nach diesem Verfahren das Eiweiss coagulirt wird, bildet sich auf der Oberfläche des Fleisches eine Hülle, welche das Eindringen des Wassers ins Innere verhindert und die löslichen Theile einschliesst. Die von diesem Fleische abgegossene Brühe wird demnach weniger der löslichen Bestandtheile enthalten. Um aber eine kräftige Fleischbrühe darzustellen, mischt man feingehacktes mageres Fleisch mit kaltem Wasser, erhitzt es langsam bis zum Sieden und presst es nach minutenlangem Aufwallen aus. Nach dem Durchseihen braucht sie nur gewürzt zu werden. Die zurückbleibenden Fleischstücke sind gänzlich geschmacklos und zur Ernährung untauglich. Die Fleischbrühe enthält alle löslichen Stoffe der Fleischsubstanz: Kreatin, Kreatinin, Carnin, Inosit, extractive Substanzen, inosin- und milchsaure Salze, Chlorkalium und phosphorsaure Erden. Wegen der freien Milch- und Inosinsäure reagirt sie stets sauer. Dass die Haupteigenschaft der Fleischbrühe von der darin aufgelösten Leimsubstanz abhängig sei, wie man lange angenommen hat, ist durchaus ungegründet, da der durch Kochen gebildete Leim nur einen sehr untergeordneten Bestandtheil darstellt. Die Untauglichkeit der Knochenbouillontafeln als Nahrungsmittel ist gegenwärtig allgemein anerkannt. Bei längerem Kochen und siedendem Abdampfen nimmt die Fleischbrühe eine dunklere Farbe und einen feinen Bratengeschmack an. Dampft man sie im Wasserbade ab, so erhält man eine dunkelbraune weiche Masse, von welcher 30 Grm. hinreichen, um 1 Liter Wasser, dem man etwas Kochsalz zusetzt, in eine wohlschmeckende Fleischbrühe zu verwandeln. Auf Veranlassung von Liebig wird dieser Fleischextract *(Extractum carnis)* von der *Liebig's Extract of meat Company* in Fray-Bentos und unter dem Namen Buschenthal's Fleischextract in der Fabrik von Lucas Herrera u. Obes u. Comp. in Montevideo (in Uruguay) dargestellt. Dieser Extract enthält in 1 Kilogrm. alle in heissem Wasser löslichen Bestandtheile von 34 Kilogrm. reinem Muskelfleisch oder von 45 Kilogrm. Fleisch von der Fleischbank. Auch australischer Fleischextract von Robert Tooth in Sidney (aus reinem Rindfleisch und nicht aus Rind- und Schaffleisch gemengt, wie wohl einige Sorten des südamerikanischen Extractes) kommt in grosser Menge nach Europa. Die Hauptmerkmale der Reinheit des Fleischextractes liegen in der Löslichkeit in 80procentigem Alkohol, dem Wassergehalt und der Abwesenheit von Eiweiss und Fett. Mindestens 60 Proc. des Extractes müssen sich in Alkohol lösen, der Wassergehalt beträgt gegen 16 Proc., der Stickstoffgehalt gegen 10 Proc., der Aschengehalt 18 bis 22 Proc. (die Asche besteht wesentlich aus Calcium- und Magnesiumphosphat und Chloralkalimetallen; unter den

letzteren muss das Chlorkalium vorherrschen)[1]. Nach J. Weidel findet sich im Fleischextract das Carnin, von der Formel $C_7H_8N_4O_3$, welches in nächster Beziehung zum Theobromin und Caffeïn steht. Möglicherweise ist ein Theil der Wirkung des Fleischextractes dieser Verbindung zuzuschreiben.

Beim Braten des Fleisches wendet man kein Wasser, sondern Fett an, mit welchem man das Fleisch in einer Pfanne erwärmt, oder man setzt dasselbe direkt, wie es in England geschieht, auf einen Spiess gesteckt, dem Feuer aus. Es bildet sich rasch eine Kruste, welche das Herausfliessen der Fleischflüssigkeit verhindert. Nachdem diese Kruste sich gebildet hat, kann man die Hitze mässigen, weil die Fleischfasern schon bei 100° gar werden. Beim Braten sollen aus den Fleischbestandtheilen mehrere Produkte der trocknen Destillation entstehen, worunter die Essigsäure insofern am wichtigsten ist, als durch sie die Fleischfaser löslicher wird. Fehlerhaft ist es, dem zu bratenden Fleischstücke etwas Wasser zuzusetzen, namentlich beim Beginne des Bratens. Durch Wasserzusatz ist zwar eine grössere Menge von Sauce zu erzielen, aber immer nur auf Kosten der Güte des Bratens.

Aufbewahrung des Fleisches.

Unter den vielen Mitteln, die man in Vorschlag gebracht und angewendet hat, um Fleisch und Fleischspeisen unverändert aufzubewahren, stehen ohne Widerrede diejenigen oben an, welche auf dem Principe des vollkommenen Luftabschlusses beruhen. Es hat sich deshalb das Einschliessen von Fleisch in luftdicht verschlossene Blechbüchsen nach der Methode von Appert durch vielfache Erfahrungen als dem Zwecke vollkommen entsprechend erwiesen, so dass dieses Verfahren und seine Nachbildungen in neuester Zeit, wo als Folge des erleichterten See- und Landverkehrs, der zunehmenden Auswanderung, sowie überhaupt der Seereisen und Expeditionen zu wissenschaftlichen Zwecken, der Kriege der Gegenwart und der damit verknüpften Nothwendigkeit der Verproviantirung von Armeen und Festungen, das Bedürfniss weit mächtiger als früher hervortrat, die Nahrungsmittel nicht nur von einer Jahreszeit zur andern, sondern für eine Reihe von Jahren vorrathsweise aufzuspeichern und sie dabei in einen Zustand zu versetzen, in welchem sie dem Verderben nicht mehr unterliegen, eine ungeahnte Wichtigkeit erlangt hat.

Die Methode Appert's besteht in Folgendem: Zubereitete Fleischspeisen (Geflügel, Ragouts u. dergl.), die zu dem Ende möglichst stark eingekocht werden müssen, bringt man in

1) P. Wagner fand (1873) für die Zusammensetzung des Fleischextractes Folgendes:

Fleischextract aus der Fabrik	Wasser	Trockensubstanz bei (100°)	Asche	Organische Substanzen	Von der Trockensubst. in 80 Proc. Alkohol löslich	Von der Trockensubstanz in Alkohol unlöslich	Eiweiss u. Leim	Kosten pr. Kilogrm.
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.		Frkn.
Fray-Bentos, nach Liebig's Untersuchung	16 bis 21	79 bis 84	18 bis 22	57 bis 66	56 bis 66	3 bis 28	—	—
Fray-Bentos Liebig's Company	20,90	79,10	21,50	57,60	58,41	20,69	—	12
Montevideo — Uruguay (Buschenthal) . . .	18,00	82,00	17,42	64,58	59,07	22,93	—	11,50
San Antonio (Arthur Meyer, Hamburg) . .	18,90	81,10	18,00	63,10	60,19	20,91	—	10
Baffle-Creek — Queensland (Gebr. Robertson). .	19,30	80,70	21,36	59,34	58,19	22,51	—	—
Adelaide — Süd-Australien (E. M. Bagot)	22,00	78,00	11,81	66,19	34,60	43,40	8,04	—

Unter Eiweiss und Leim ist die in 50 Theilen kalten Wassers unlösliche Substanz des Fleischextractes verstanden.

cylindrische Blechbüchsen von angemessener Grösse, welche damit fast ganz angefüllt werden, löthet nun einen mit einer kleinen Oeffnung versehenen Deckel auf, füllt durch diese Oeffnung den noch leeren Raum völlig mit Brühe und umlöthet endlich auch diese Oeffnung. Hierauf werden die Büchsen in einem Bade mit Salzwasser bis über den Siedepunkt des Wassers je nach ihrer Grösse $^1/_2$ bis 4 Stunden lang erhitzt. Wenn eine oder die andere Büchse nicht vollkommen schliesst, so sieht man Bläschen aus der schadhaften Stelle perlen, welche man dann mit dem Löthkolben ausbessert. Durch das Kochen werden die Eiweisssubstanzen coagulirt und dadurch in eine weniger der Fäulniss fähige Modifikation übergeführt, ferner wird der Sauerstoff der eingeschlossenen Luft zum grossen Theile entfernt, der zurückgebliebene Rest theils in Kohlensäure verwandelt, theils desozonisirt und dadurch unschädlich gemacht. Die solchergestalt der Einwirkung der Luft entzogenen Substanzen unterliegen, wenn die Operation mit Sorgfalt ausgeführt wurde, dem Verderben nicht; doch unterwirft man die fertigen Büchsen einer Prüfung, indem man sie einige Zeit lang an einem bis auf etwa 30° erwärmten Orte aufbewahrt. Ist bei dieser Probe Fäulniss eingetreten, so gibt sie sich bald durch eine Gasentwickelung zu erkennen, in deren Folge die flachen Boden sich etwas nach aussen krümmen, während sie ausserdem durch den Luftdruck eine Krümmung nach innen annehmen. Bleibt dieses Kennzeichen von Verderbniss aus, so ist die erste gefährliche Periode überstanden und in späterer Zeit ein Selbstentmischungsprocess nicht so leicht zu befürchten. In neuerer Zeit kommen grosse Mengen in Chicago nach einem eigenthümlichen Verfahren zubereitetes gepökeltes Fleisch *(Corned Beef)* nach Deutschland.

Jones setzt die Büchsen, während sie in dem kochenden Bade stehen, mittels einer Metallröhre mit einem luftleeren Raume in Verbindung, wodurch die Luft aus den Fleischbehältern aufgesaugt wird. Der Vortheil dieser Methode liegt darin, dass kein so starkes Kochen des Fleisches zur Entfernung der Luft erforderlich und demnach das Produkt um so schmackhafter ist. Die Vorschläge von Redwood, Fleisch durch Ueberziehen mit einer Paraffinschicht zu conserviren, kommen auf das nämliche Princip wie Appert's Verfahren hinaus. — Nach den Versuchen von H. Kolbe eignet sich die Salicylsäure, mit der das Fleisch eingerieben wird, zur Conservation des Fleisches. Die Salicylsäure lässt sich vor dem Gebrauch durch Abwaschen von dem Fleisch zum grössten Theil wieder entfernen.

Conserviren durch Wasserentziehung.

Wie durch Abhaltung der Luft lässt sich auch das Fleisch durch Wasserentziehung, entweder durch Trocknen, oder durch Einsalzen conserviren.

Das Aufbewahren des Fleisches durch Austrocknen, das Sicherste, es vor dem Verderben zu schützen, hat seine grossen Schwierigkeiten. Die Eingebornen Nord- und Südamerikas pflegen die Fleischvorräthe, welche sie auf ihren Zügen mit sich nehmen, sorgfältig vom Fett zu befreien, die reinen Fleischtheile in dünne Streifen zu zertheilen, die mit Maismehl bestreut werden, um die Säfte aus dem Fleische aufsaugen zu lassen und die so bestreuten Streifen auf horizontal liegenden Stäben an der Sonne zu trocknen. Es bleibt eine biegsame, nicht mehr fäulnissfähige Masse zurück, in Nordamerika Pemmikan (J. 1878. 987), im Süden Tassajo, in Südafrika Biltongue genannt, welche zusammengerollt und festgestampft wird und in diesem Zustande leicht zu transportiren ist. 100 Th. Ochsenfleisch liefern beinahe 26 Th. Tassajo. In Europa hat sich die Entwässerung des Fleisches durch Trocknen niemals Bahn brechen wollen, da, in den meisten Ländern wenigstens, im Sommer die Luftwärme nicht gross genug ist, um mit Hülfe derselben das Fleisch so rasch zu trocknen, dass nicht ein Verderben des Fleisches zu befürchten wäre; da das Fleisch ferner vor dem Trocknen in kleine Stücke oder dünne Streifen zerschnitten werden muss, so eignet es sich für manche Küchenzwecke nicht mehr.

Grösserer Beachtung erscheint dagegen der Fleischzwieback *(meat-biscuit)* werth, von welchem Gail Bordon 1850 eine Fabrik zu Galveston in Texas anlegte, woselbst die ausgedehnten Prairien durch das in unzähliger Menge in ihnen hausende Hornvieh den nöthigen Vorrath an Fleisch für geringe Kosten liefern. 1 Kilogrm. solcher Zwiebäcke soll eine gleiche Menge nährender Substanzen enthalten wie 5 Kilogrm. frisches Fleisch. Beachtenswerth ist der Vorschlag (1867) von C. E. Thiel (in Darmstadt), den Fleischzwieback durch Auslaugen von frischem, fettfreiem und fein gehacktem Fleisch mit kaltem Wasser und Benutzung dieser Fleischflüssigkeit anstatt Wasser zum Anmachen eines Teiges aus Weizen oder Roggenmehl darzustellen, welcher zu runden Kuchen geformt und bei niederer Temperatur des Backofens gegebacken wird.

Unter dem Namen Fleischextractbrot oder deutscher Fleischzwieback wurde auf Anregung von Jacobsen neuerdings ein haltbares Weizengebäck mit Liebig'schem Fleischextract zur schnellen Herstellung einer kräftigen, nahrhaften Fleisch-Brotsuppe dargestellt. 1 Th. dieses Fleischextractbrotes entspricht 4 Th. Rindfleisch. Bei der Verwendung

zerklopft man die nöthige Menge Fleischextractbrot, übergiesst sie mit kochendem Wasser und gibt etwas Salz dazu. Brüht man Suppenkräuter (Petersilie, Sellerie u. dgl.) mit dem kochenden Wasser, welches man zur Bereitung der Suppe aus Fleischextractbrot verwendet, so erhält letztere Geschmack und Aroma frischer Fleischbrühe. In die nämliche Klasse von Nahrungsmitteln gehört die Erbswurst von Grüneberg in Berlin, welche zur Verproviantirung der deutschen Armee im Kriege mit Frankreich 1870 bis 71 diente und die von Jacquir in Nantes fabricirte Courousa (J. 1868. 983).

Einsalzen des Fleisches. Ein anderes, seit undenklichen Zeiten angewendetes Verfahren der Fleischconservirung durch Wasserentziehung ist das Einsalzen mit Kochsalz (Pökeln), welches letztere, indem es einen Theil der Fleischflüssigkeit aufnimmt, das Fleisch entwässert. Zu gleicher Zeit tritt ein Theil Kochsalz in die Fleischfaser ein. Beim Einsalzen wird das ausgeschlachtete Fleisch mit Salz stark eingerieben, und hierauf in Fässer gepackt. Man setzt dem Kochsalze in der Regel etwas Salpeter, ausserdem auch zuweilen Zucker zu, der theils gleiche Wirkung äussert, wie das Kochsalz, theils dem Fleische eine lebhafte rothe Farbe ertheilt.

Durch das Kochsalz wird dem Fleische aber keineswegs nur Wasser entzogen. Liebig fand bei seiner Untersuchung über das Fleisch und seine Bestandtheile, dass in die Salzlake der dritte Theil bis zur Hälfte der Flüssigkeit übergehe, die einen Bestandtheil des frischen Fleisches ausmacht. Die Salzlake enthält demnach die Hauptbestandtheile einer concentrirten Fleischbrühe, so dass beim Einsalzen die Zusammensetzung des frischen Fleisches verändert wird und zwar in einem noch höheren Grade, als dies durch das Kochen geschieht. Beim Kochen bleibt nämlich das nahrhafte Albumin im geronnenen Zustande in dem Fleischstücke, aber beim Einsalzen trennt sich das Albumin vom Fleisch; aus der bis zum Sieden erhitzten Salzlake scheidet sich das Albumin reichlich als Gerinnsel ab. Die Salzlake enthält Milchsäure, Phosphorsäure, Magnesia, Kali, Kreatin und Kreatinin. Es ist hiernach klar, dass dem Fleische beim Einsalzen durch das Austreten der Fleischflüssigkeit eine Anzahl von Stoffen entzogen wird, die zu seiner Constitution gehören, und dass damit das Fleisch im Verhältniss zu diesem Verluste von seiner Ernährungsfähigkeit verliert. Wenn diese Bestandtheile nicht von anderer Seite ersetzt werden, so tritt nothwendig die Folge ein, dass das Fleisch zu einem mangelhaften und für die Gesundheit nicht zuträglichen Nahrungsstoffe wird. Es ist auch durch die Erfahrung bewiesen, dass durch gesalzenes Fleisch auf die Dauer hin der Gesundheitszustand eines Menschen nicht erhalten werden kann. Man vermuthet und gewiss nicht mit Unrecht, dass der Skorbut, eine Krankheit in Folge mangelhafter Beschaffenheit der Säfte, besonders eine Folge des Genusses von Salzfleisch sei. Um all' diesen Uebelständen vorzubeugen, hat Liebig (1869) vorgeschlagen, das Fleisch nicht, wie es gewöhnlich geschieht, mit trocknem Kochsalz, sondern mit einer Salzlake einzusalzen, die eine Lösung ist von Kochsalz, Natronsalpeter, Chlorkalium und Fleischextract. Das hierzu angewendete Kochsalz ist vorher durch eine Lösung von Natriumphosphat, von Kalk und Magnesia zu reinigen.

Ueber die Veränderung des Fleisches beim Einpökeln hat E. Voigt (J. 1879. 958) Versuche angestellt. Voigt hat nun Fleisch mit 6 Proc. Kochsalz 14 Tage lang sich selbst überlassen. Die von 926 Grm. Fleisch abgegossene Brühe gab 22,48 Grm. Trockensubstanz folgender proc. Zusammensetzung:

Organische Stoffe	19,88, darin
Eiweiss	9,68
Extractivstoffe	10,19
Asche	80,12, darin
Kochsalz	71,50
Phosphorsäure	1,56

Das Fleisch roch vollkommen frisch und hatte nur eine etwas dunklere Farbe als das frische Fleisch. Es wog nach dem Einsalzen nur noch 892,3 Grm., hatte daher 33,7 Grm. abgenommen und enthielt frisch 4,56 Proc. Kochsalz. Nach der vorgenommenen Analyse erleiden 1000 Grm. frisches Fleisch beim Einsalzen folgende Veränderung:

		Grm.	
Sie nehmen auf:	Kochsalz	43,0	—
Es werden entzogen:	Wasser	79,7	= 10,4 Proc. des Wassers
	Organ. Stoffe	4,8	= 2,1 „ der organ. Stoffe
	Eiweiss	2,4	= 1,1 „ des Eiweisses
	Extractivstoffe	2,5	= 13,5 „ der Extractivstoffe
	Phosphorsäure	0,4	= 8,5 „ der Phosphorsäure.

Danach ist allerdings der Verlust an Nahrungsstoffen beim Einpökeln nicht so bedeutend, als man vielfach angenommen hat.

Das Cirio'sche Verfahren der Fleischconservirung, im Princip schon von Runge in Vorschlag gebracht, welches auf der Pariser Industrieausstellung des Jahres 1867 durch geschickte Benutzung der Reklame grosses Aufsehen machte, besteht in der Behandlung des Fleisches unter der Luftpumpe und Einpressen von Salzlösung. Durch den Verlust von Fleischflüssigkeit, welcher mit Cirio's Conservirungsmethode unabwendbar verknüpft ist, wird der Nahrungswerth des Fleisches beträchtlich verringert.

Räuchern des Fleisches.

Das Räuchern des Fleisches oder das Behandeln desselben mit Holzrauch, um es vor Fäulniss zu schützen, lässt sich noch nicht mit Sicherheit in jeder Beziehung auf naturwissenschaftliche Principien zurückführen. Vor allem spielt die Wärme des Rauches eine Hauptrolle, indem dadurch das Fleisch ausgetrocknet wird; ferner befindet sich im Rauch Kreosot, welches sich durch die Eigenschaft auszeichnet, die albuminösen Bestandtheile des Fleisches zu coaguliren und unlöslich zu machen. Unlösliche Stoffe aber faulen entweder schwierig oder gar nicht mehr. Dass ausserdem im Rauche enthaltener Essig (Holzessig) und noch andere Bestandtheile des Rauches (das Brenzcatechin neben dem Phenol) bei dem Räuchern des Fleisches eine Rolle spielen, ist sehr wahrscheinlich.

Wenn auch die Nahrhaftigkeit des geräucherten Fleisches mit der des frischen nicht verglichen werden kann, so hat doch das Räuchern vor dem Einsalzen unbestritten den Vorzug, dass von den Bestandtheilen des Fleisches und der Fleischflüssigkeit nichts verloren geht. Ob indessen das Ueberführen gewisser löslicher Bestandtheile in den unlöslichen Zustand durch das Räuchern nicht in Bezug auf Ernährungsfähigkeit ähnliche Verluste herbeiführt, wie es beim Einsalzen durch direkte Entziehung der Stoffe der Fall ist, ob überhaupt der Process des Räucherns nicht einigermaassen einem Gerbeprocess zu vergleichen ist, wodurch natürlich die Verdaulichkeit des Fleisches vermindert wird, dies sind Fragen, deren Beantwortung durch die Chemie und Physiologie noch zu erwarten steht.

Essig ist ein recht brauchbares Mittel, Fleisch auf einige Zeit vor der Fäulniss zu schützen (Sauerbraten, in Essig eingelegtes Geflügel). Es ist wohl die Annahme berechtigt, dass man in der heutzutage wohlfeil zu erlangenden concentrirten Essigsäure ein gutes Mittel hat, von Knochen sorgfältig befreites Fleisch im Grossen zu conserviren, vorausgesetzt, dass der Zutritt der Luft dabei abgeschlossen wird. Um den Uebelstand des Auslaugens des Fleisches durch Einlegen in Essig zu vermeiden, ist der passende Vorschlag gemacht worden, die Essigsäure nicht in Form von flüssigem Essig, sondern dampfförmig auf das Fleisch wirken zu lassen.

In neuerer Zeit hat Lamy wieder vorgeschlagen, Fleisch behufs seiner Conservirung mit Schwefligsäure zu behandeln. Fleischstücke von 2 bis 3 Kilogrm. setzt man 10 Minuten lang der Einwirkung von schwefligsaurem Gase aus, grössere Stücke von 10 Kilogrm. längere Zeit, etwa 20 bis 25 Minuten. Die mit Schwefligsäure behandelten Stücke werden einige Zeit der Luft ausgesetzt, damit die Schwefligsäure abdunste, und dann mit einem Ueberzuge versehen, indem man mit Hülfe eines Pinsels eine mit Melasse versetzte Auflösung von Albumin in Eibischwurzelabkochung aufträgt. Neuerdings will man das in trockner heisser Luft getrocknete Fleisch mit einer dünnen Schicht Guttapertja oder Kautschuk überziehen.

Conserviren des Fleisches durch Kälte.

Dass niedere Temperatur zu den vorzüglichsten Conservationsmitteln gehört, die es nur gibt, ist allgemein bekannt. Fleisch in Eiskellern oder Eisschränken aufbewahrt, fault nicht. Ein überraschendes Beispiel von der conservirenden Eigenschaft der Kälte hat man in der Erhaltung der Mamuthe, welche man zu verschiedenen Zeiten (erst im Jahre 1864 wieder) noch mit sämmtlichen Weichtheilen in Sibirien eingefroren gefunden. In England pflegt man Fische, namentlich Lachse, in Eis zu verpacken, um sie von den nördlichen Gegenden Englands und Schottlands nach London zu transportiren. Das natürliche Kältemagazin mit seinem Gletschereis in der Dornburg bei Hadamar (in Nassau) wird auf Anregung Troost's gegenwärtig industriell ausgebeutet. Von wirthschaftlicher Bedeutung vielleicht für Europa ist die Einfuhr von Fleisch aus Australien, welches mit Hülfe von Eismaschinen zum Gefrieren gebracht und auf den grossen Transportschiffen im gefrorenen Zustande erhalten wird.

VII. Abschnitt.

Farbstoffe, Färberei und Zeugdruck.

Farbstoffe.

Färberei und Druckerei im Allgemeinen.

Die Färberei hat zum Zweck, die Gespinnstfasern, meist als Gewebe, doch auch als Gespinnst (Garn) oder zuweilen als ungesponnene Faser, mit den Farbstoffen zu versehen und dadurch in gefärbte Zeuge oder Stoffe überzuführen. Sie unterscheidet sich von dem Malen und Anstreichen dadurch, dass die Farbstoffe auf die Faser fixirt werden, und nicht nur auf der Oberfläche durch Adhäsion haften, obgleich bei dem Malen und Anstreichen oft dieselben Stoffe wie beim Färben Anwendung finden. Das Bedrucken der Zeuge mit Farbstoffen, die Zeug- oder Stoffdruckerei, ist eine örtliche Färberei.

Farbstoffe.

Die zur Färberei angewendeten Substanzen, die Farbstoffe (Pigmente), sind theils anorganischen, theils thierischen und pflanzlichen Ursprungs, zum grössten Theile jedoch die neueren Farbstoffe aus dem Steinkohlentheer. Unter den zahlreichen anorganischen Farbstoffen sind nur wenige, die vermöge ihrer Eigenschaften in der Färberei Anwendung finden können, und es ist für sie eigenthümlich, dass sie erst auf der zu färbenden Pflanzen- oder Thierfaser hervorgebracht werden. Ein sehr gebräuchlicher mineralischer Farbstoff ist z. B. das Bleichromat. Nicht aber lässt sich dieses als solches direkt in der Färberei anwenden, sondern man bildet dasselbe erst aus seinen Bestandtheilen auf der Faser selbst, indem man dieselbe zuerst mit einer Lösung von Bleiacetat tränkt, und die so vorbereitete Faser sodann durch eine Lösung von Kaliumchromat zieht. Es bildet sich Bleichromat, das in den inneren Theilen der Faser niedergeschlagen, fest an derselben haftet. Andere Farbstoffe anorganischer Natur sind das Berliner- und Pariserblau, das Eisenhydrat (Rostfarbe), das Manganhydrat (Bisterfarbe), das Ultramarin, das Schwefelkadmium, das Molybdänblau und das Chromgrün. Von den dem Thierreiche entlehnten Farbstoffen wendete man früher den Saft der Purpurschnecke und den Kermes *(Coccus Ilicis)* an, jetzt aber benutzt man von denselben nur noch die Cochenille *(Coccus cacti)* und, obschon sehr selten, eine Secretion der Gummischildlaus *(Coccus laccae)*. Ein bei weitem grösserer Theil der Farbstoffe stammt aus dem Pflanzenreiche, und man versteht unter vegetabilischen Pigmenten diejenigen Stoffe, denen gewisse Pflanzen oder einzelne Theile derselben ihre eigenthümliche Färbung verdanken. Ein grosser Theil der sogenannten Farbstoffe findet sich in der Pflanze im farblosen Zustande und färbt sich erst unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft. Allgemeine Eigenschaften der pflanzlichen Farbstoffe lassen sich nicht angeben, da sie, ausser dem Gefärbtsein, einen gemeinsamen Charakter nicht besitzen. Fast sämmtlich werden die Farbstoffe an feuchter Luft unter dem Einflusse des Sonnenlichts zersetzt (sie verschiessen). Chlor und Brom bleichen die Pigmente und zerstören ihre Farbe, Schwefligsäure bringt sie zum Verschwinden, zerstört sie aber meist nicht. In Folge des glänzenden Aufschwungs, den die organische Chemie seit etwa drei Jahrzehnten genommen, ist zu den drei genannten Arten eine neue Klasse von Farbstoffen gekommen, die wir chemische Farbstoffe nennen wollen, insofern sie durch die Kunst des Chemikers aus meist ungefärbten organischen Substanzen dargestellt werden. Letztere Farb-

stoffe scheinen sämmtliche in der Färberei bisher übliche pflanzliche und thierische Farbstoffe ersetzen zu sollen. Die chemischen Farbstoffe werden aus dem Theer dargestellt und zwar vorzugsweise aus Benzol, Toluol, Phenol, Anthracen und Naphtalin. Sie sind unter dem Namen der Theerfarben bekannt. Zu den chemischen Farben gehören indessen auch die durch Zersetzung der Alkaloide (Cinchonin, Chinin u. dergl.) erhaltenen Farben, so das Chinolinblau, das Chiningrün (Thalleiochin) u. s. w.; auch das Zersetzungsprodukt der Harnsäure, das Murexid; ferner die Phtaleïnfarben, namentlich das aus dem Resorcin entstehende Tetrabromfluorescin (Eosin) und andere farbige Resorcinderivate. Eine neue Klasse von chemischen Farbstoffen bilden die Azofarben, die gegenwärtig eine grosse Rolle spielen.

Lackfarben. Die Lacke oder Lackfarben sind Verbindungen von Stärkemehl, Thonerde, Zinnoxyd oder Bleioxyd (zuweilen auch Calciumcarbonat, Baryt und Antimonoxyd) mit dem Farbstoffe, z. B. des Krapps, der Cochenille, des Wau, Rothholzes, der Theerfarben (namentlich des Corallins, Fuchsins, Eosins, des Anilinvioletts) u. s. w., obgleich bestimmte Verhältnisse bis jetzt in den seltensten Fällen ermittelt worden sind. Anstrichfarben heissen in Wasser unlösliche Verbindungen, welche mit Leimwasser (als Leim- oder Wasserfarben) oder Oelfirniss (als Oelfarben) aufgetragen werden, z. B. Bleiweiss, Berlinerblau, Ultramarin, Chromgelb, Zinnober u. s. w. Tuschfarben sind erdige und deckende Farben, welche den Farbstoff in der Flüssigkeit, die man zum Malen anwendet, nicht aufgelöst, sondern nur suspendirt enthalten. Pastellfarben sind endlich Lack- und Metallfarben, mit Thon (Porzellanerde) und etwas Tragantschleim und häufig Seife oder Fettsubstanz gemengt und in Form von Stiften gebracht; sie werden trocken angewendet.

Farben. Die in der Färberei angewendeten Farben, welche den zu färbenden Gegenstand in seiner ganzen Masse färben, heissen allgemein Zeugfarben. Farben, die dagegen nur auf der Oberfläche färben, nennt man Malerfarben. Letztere werden unterschieden als Saftfarben, Lackfarben und Anstrichfarben. Die Saftfarben sind in Wasser oder Firniss mehr oder weniger lösliche Farben, welche nicht decken, sondern durchscheinend (lasirend, daher Lasurfarben) sind. Hierher gehören Saftgrün, Gummigutt, Carminlösung, die meisten wasserlöslichen Theerfarben und lösliches Berlinerblau.

A. *Dem Kohlentheer entstammende Farbstoffe.*

Der Kohlentheer. Der bei der trocknen Destillation der Steinkohlen behufs der Gas- und Kokserzeugung in der Menge von 6 bis 8 Proc. vom Gewichte der Steinkohlen sich bildende Theer[1]) (Steinkohlentheer, Kohlentheer, *coal-tar*) ist ein Gemisch von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Cumol, Cymol, Anthracen, Fluoren, Naphtalin u. s. w.), mit Phenol und Asphalt bildenden Bestandtheilen (siehe unter Gasbeleuchtung) in wechselnden Verhältnissen.

Wie schon E. A. Behrens (1873) gezeigt hat, ist der Einfluss der Temperatur bei der Theerbildung ein sehr bedeutender. Der aus Retorten gewonnene Theer (Gastheer) ist weit reicher an Benzol und Toluol, zugleich aber auch an Naphtalin und enthält die übrigen festen Körper in grösserer Menge als der in Koksöfen erhaltene Theer, der bei minder hoher Temperatur sich bildete. Der Koksofentheer enthält ferner eine grössere Menge von in Alkalien löslichen Körpern, unter diesen findet sich aber das Phenol nur in verschwindend kleiner Menge. Im Allgemeinen lässt sich die Zusammensetzung des Theeres (Gastheer) in 100 Th. in folgender Weise ausdrücken, wobei von der geringen Menge der Basen (Anilin u. dergl.) Umgang genommen wurde:

Benzol	1,5
Naphta	35
Naphtalin	22
Anthracen	1
Phenol	9
Pech	31,5

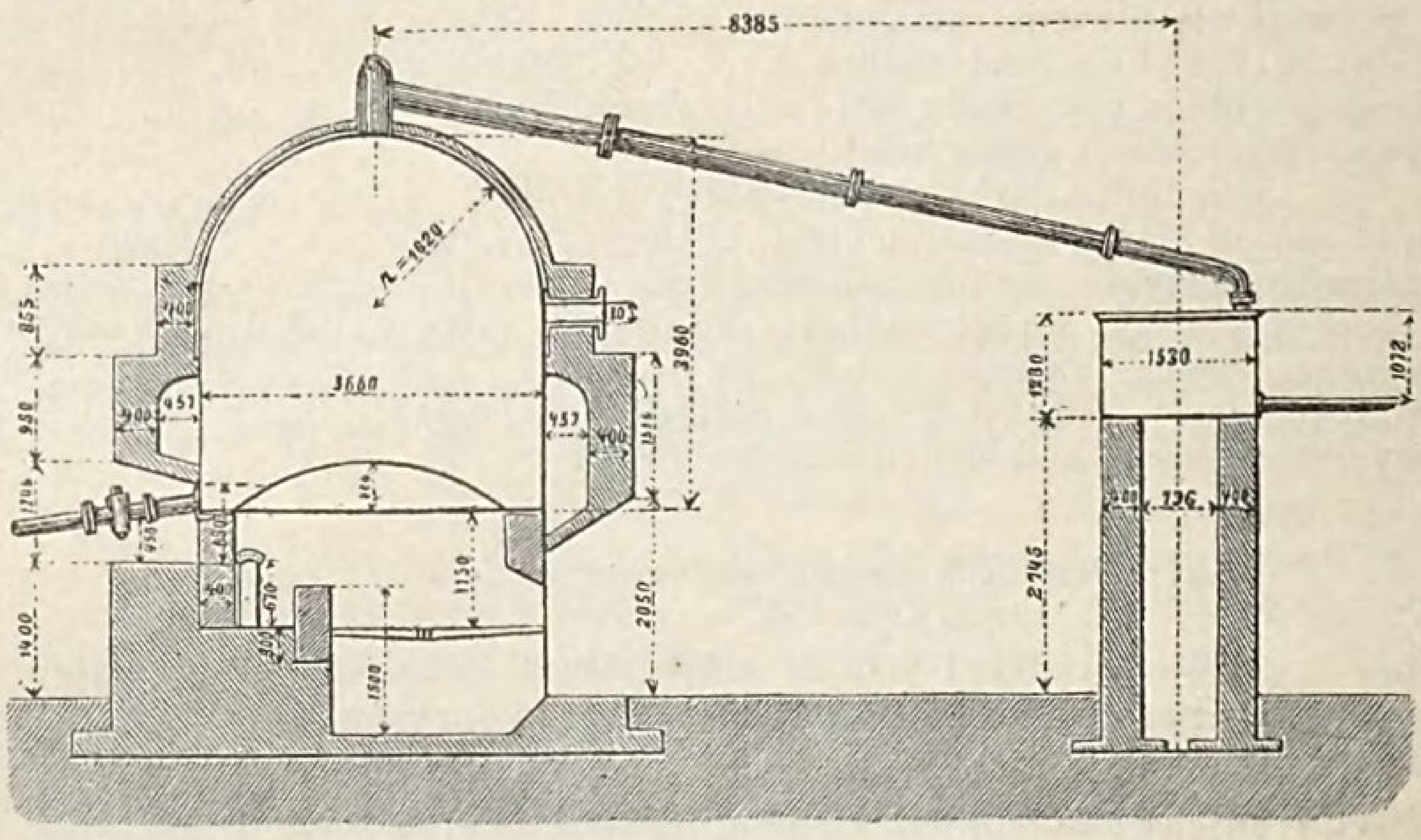
1) *Literatur:* G. Lunge, Die Destillation des Steinkohlentheeres, Braunschweig 1882; G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheeres, Braunschweig 1882; M. Vogel, Die Entwickelung der Anilinindustrie, Leipzig 1870; A. W. Hofmann, Report by the Juries, London 1863 p. 119; M. P. Schützenberger, Die Farbstoffe. Bearbeitet von H. Schröder, I. und II. Band, Berlin 1868 bis 1870; A. W. Hofmann und A. Girard, Rapport du Jury international, Paris 1868 (Tome VII p. 223 bis 304); J. 1879. 1001; 1880. 449; 1881. 403; 1882. 515; 1883. 509; 1884. 489; 1885. 462.

Theer der Berliner Gasanstalten gibt dagegen in 100 Theilen

Benzol und Toluol	0,8
übrige wasserhelle Oele	0,6
Phenol (krystallis.)	0,2
Naphtalin	3,7
Anthracen (rein)	0,2
schweres Oel	24,0
Pech zu Asphalt und Briquetten	55,0
u. s. w.	

Die zur Theerdestillation verwendeten Kessel haben für 25 Tonnen Füllung die in Fig. 339 eingeschriebenen Abmessungen. Der gewölbte Boden ist meist sternförmig aus 12 Platten zusammengenietet, welche dann noch an ihrem inneren Ende durch eine runde gekümpelte Platte vereinigt werden. Eine deutsche Theerdestillation hat

Fig. 339.



noch grössere Kessel von 4 Meter Durchmesser und 4 Meter Höhe von Unterkante des Bodens bis Oberkante des Deckels, welche sich demnach zur Füllung und Destillation von 35 Tonnen Theer eignen. Der Boden der Destillationskessel liegt entweder im freien Feuer oder ist durch ein Gittergewölbe geschützt, welch letzteres immer da zu empfehlen ist, wo dickflüssige Theere verarbeitet werden, welche gern zur Koksbildung am Boden Veranlassung geben, in Folge dessen die Bodenplatten leicht ins Glühen kommen (J. 1885. 463).

Nach Angaben von Weyl verarbeitete an Theer (1879)

England	180 000 Tonnen
Frankreich	50 000 „
Belgien	15 000 „
Holland	7 500 „
dagegen	
Deutschland	40 000 „

Zur annähernden Schätzung der Ausbeute an den verschiedenen Zwischenprodukten, die bei der trocknen Destillation der Steinkohle sich bilden, mögen folgende Angaben dienen:

100 Kilogrm. Steinkohlen geben 3 bis 5 Kilogrm. Theer,
100 „ Theer „ 0,75 bis 1,0 Kilogrm. Anthracen,
100 „ „ „ 3 Kilogrm. Rohbenzol,
100 „ „ „ 1,5 „ reines Benzol,

100 Kilogrm.	Theer	geben	3	Kilogrm.	Nitrobenzol,
100	„	„	2,25	„	Rohanilin,
100	„	„	3,37	„	rohes Anilinroth,
100	„	„	1,12	„	reines Fuchsin.

Zur Darstellung von 1 Kilogrm. Fuchsin sind folglich 3000 Kilogrm. Steinkohle erforderlich.

Die Hauptarbeiten in der Herstellung der Theerfarbstoffe sind

a) Nitrirungen, z. B. Ueberführung von Benzol in Nitrobenzol mit Salpetersäure (gemengt mit Schwefelsäure):

$$C_6H_5 . H + HNO_3 = C_6H_5 . NO_2 + H_2O;$$

b) Amidirungen, z. B. Umsetzung von Nitrobenzol in Amidobenzol (Anilin) durch nascirenden Wasserstoff, durch Eisen und Salzsäure, Zinn und Salzsäure:

$$C_6H_5 . NO_2 + 3H_2 = C_6H_5 . NH_2 + 3H_2O;$$

c) Sulfurirungen zum Zwecke der Ueberführung von in Wasser unlöslichen Verbindungen in wasserlösliche mit Hülfe von Schwefelsäure (Gemisch von englischer Schwefelsäure mit Anhydrid), z. B. bei der Umwandlung von Triphenylrosanilin (Anilinblau) in die entsprechende in Wasser lösliche Sulfonsäure:

$$C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + H_2SO_4 = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3SO_2 . OH + H_2O;$$

d) Zur Abscheidung der in Wasser löslichen Theerfarbstoffe wendet man durchweg Kochsalz (Aussalzen) an, in dessen Lösung die genannten Farbstoffe unlöslich sind.

e) Das Azotiren (Diazotiren), eine Behandlung mit Salpetrigsäure, ist ebenfalls eine in der modernen Theerfarbenfabrikation häufig vorkommende Operation, durch welche man die von P. Griess, O. Witt u. A. eingeführten Azofarben erhält, deren Fabrikation gegenwärtig wichtiger geworden ist als die der eigentlichen Anilinfarben. So erhält man durch die Einwirkung von Anilinnitrit auf Amidoazobenzol das Indulin (oder Azodiphenylblau) $C_{18}H_{15}N_3$, durch die Einwirkung von Salpetrigsäure und Arsensäure auf Orthotoluidin das Safranin $C_{21}H_{20}N_4$. Das Diamidoazobenzol ist das erste Glied einer Reihe von gelben Farbstoffen, die von O. Witt Chrysoïdine genannt wurden. Die Tropaeoline sind Sulfosäuren der Oxy- oder Amidoazokörper, so ist z. B.

Tropaeolin V Natriumoxyazobenzolsulfit,
„ O saures Natriummetadioxyazobenzolsulfit;

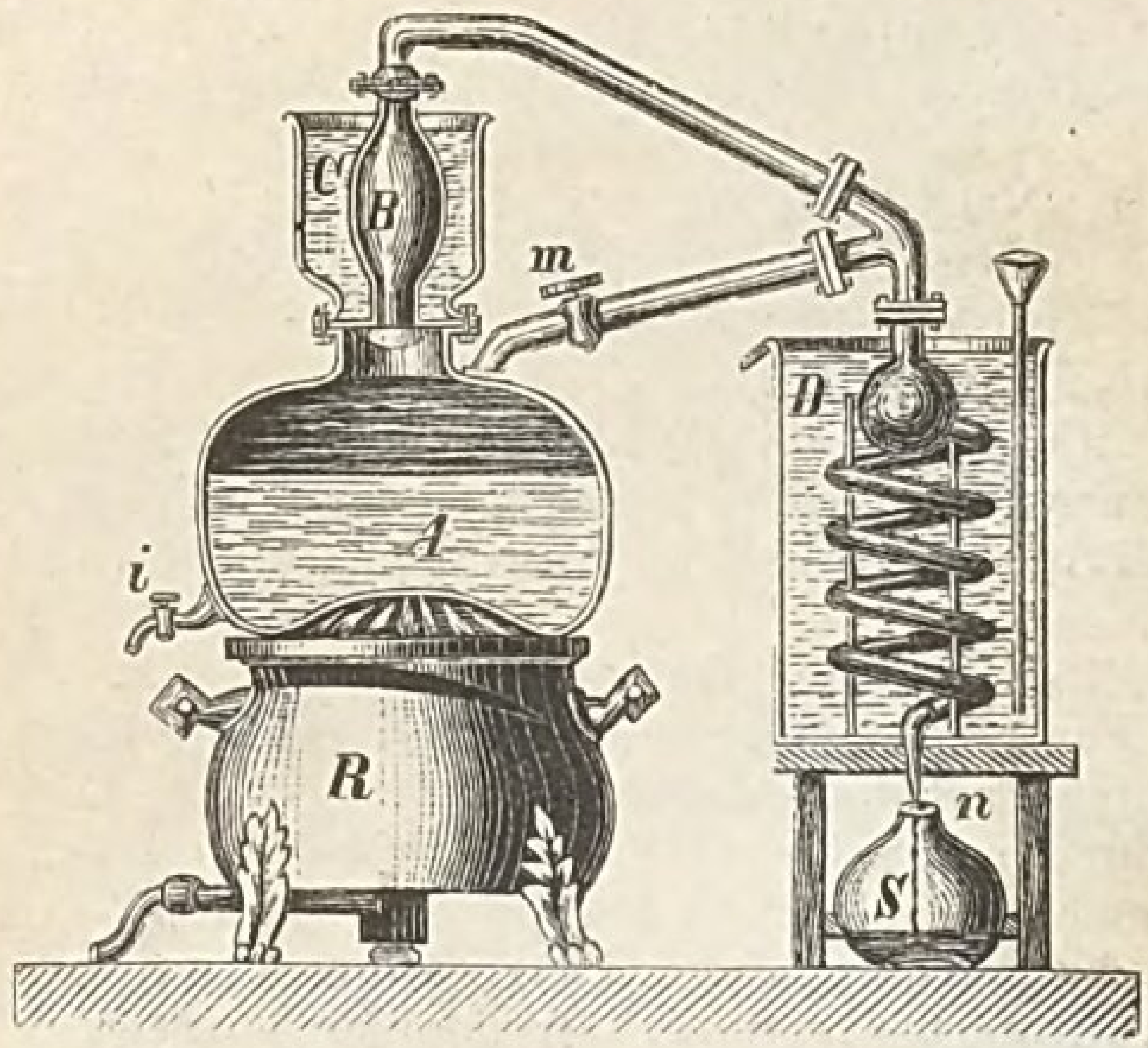
die nach dem Verfahren von P. Griess aus β-Naphtol erhaltenen Azofarben (entstanden durch paarweise Verbindung von Diazophenolen mit Phenolen) sind beispielsweise

Ponceau R.	mittels	Xylidin	erhalten,
„ RR.	„	Aethylxylidin	erhalten,
Bordeaux R.	„	Naphtylamin	„
Orangegelb	„	Anilin	„
Bordeaux G.	„	Naphtylamin	„

Benzol. Das Benzol ist ein flüssiger Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_6. Es wurde 1825 von Faraday unter den Produkten der trockenen Destillation der fetten Oele entdeckt und 1833 von E. Mitscherlich bei der Destillation der Benzoësäure mit überschüssigem Kalk aufgefunden. Leigh in Manchester fand es 1842 im Steinkohlentheer, A. W. Hofmann 1845 in der Theernaphta, Mansfield dagegen war der erste, der 1847 das reichliche Vorkommen des Benzols im Theer nachwies und Mittel und Wege zur Isolirung des Benzols angab. — Das käufliche Benzol ist ein Gemenge von Benzol (bei 80,4° siedend) mit Toluol C_7H_8 (Siedepunkt bei 108°), Xylol C_8H_{10} (bei 130° siedend), Cumol (Cumen, Trimethylbenzol) C_9H_{10} (151° Siedepunkt) und Cymol (Tetramethylbenzol) $C_{10}H_{12}$ (bei 175° übergehend) und meist auch etwas Thiophen (84 Siedepunkt) (vgl. J. 1883. 510). Die vorherrschenden Bestandtheile sind Benzol und Toluol. Die Benzole werden den Anilinölfabrikanten und den Producenten von Anilinfarben mit genau bestimmtem Benzolgehalte geliefert; ein Benzol von 30 bis 40 Proc. (d. h. mit einem Gehalte an Benzol C_6H_6 von 30 bis 40 Proc., der Rest von 60 bis 70 Proc. ist Toluol und Xylol) eignet sich gut zur Fabrikation von Anilinroth, ein Benzol von 90 Proc. zur Darstellung von Anilinöl für Blau oder Schwarz. Der Siedepunkt der zur Farbenfabrikation geeigneten Benzole liegt zwischen 80 und 120°, ihr spec. Gew. liegt zwischen 0,85 und 0,89.

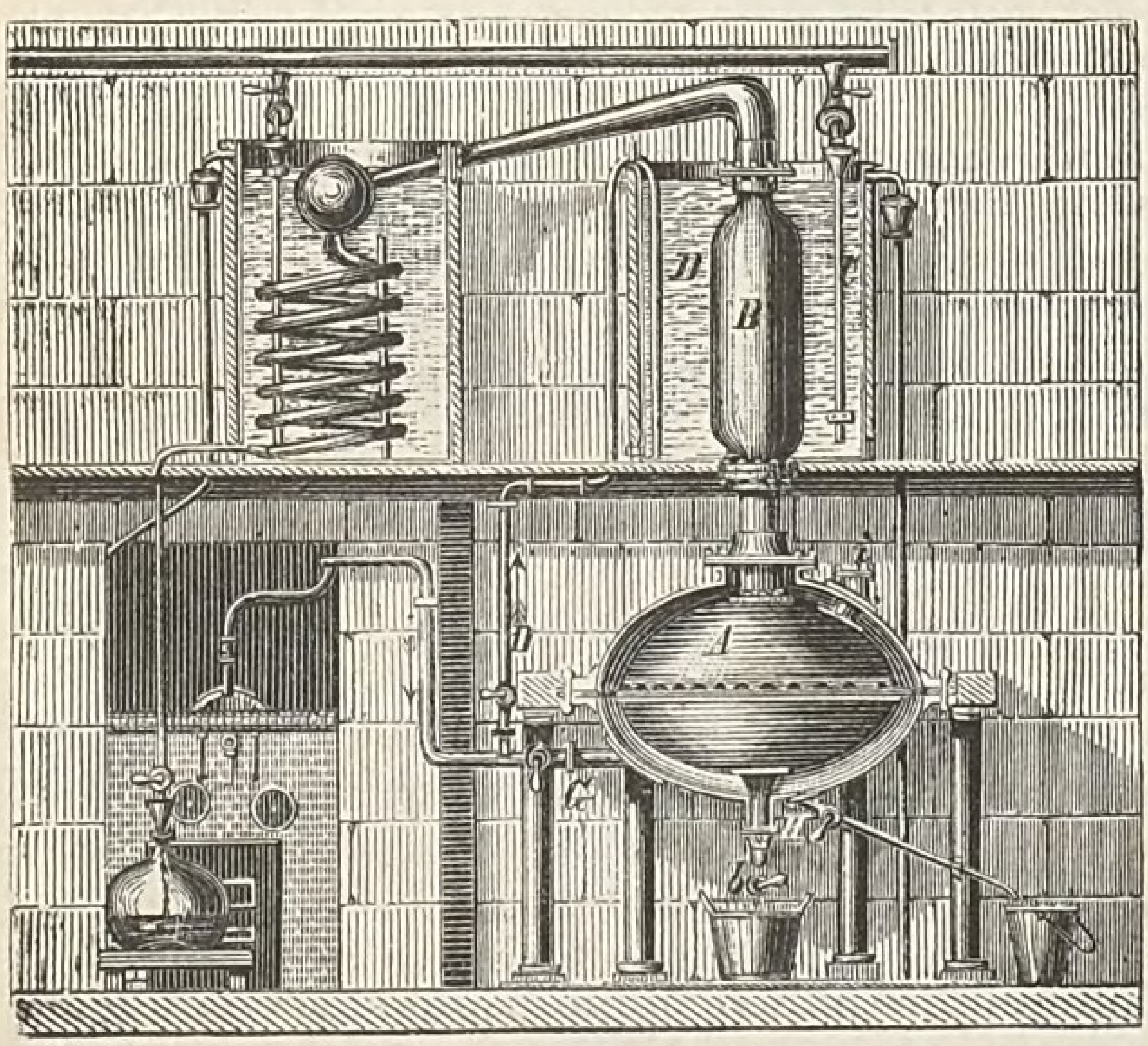
Die Darstellung des Benzols geschieht aus den leichten Theerölen (demjenigen Antheil der flüssigen Produkte bei der Destillation des Theeres, welcher unter 150° siedet). Mansfield wendete hierzu den durch Fig. 340 versinnlichten Apparat an. Das Theeröl befindet sich in der über der Feuerung *R* stehenden Blase *A*. Das Gefäss *C* ist mit kaltem Wasser angefüllt. Sobald das Oel siedet, verdichten sich die ersten Antheile der sich entwickelnden Dämpfe in *B* und gelangen wieder nach *A* zurück. Sobald jedoch das Wasser in *C* auf eine gewisse Temperatur sich erwärmt hat, condensiren sich die flüchtigsten Partieen des Theeröles nicht mehr in *B*, sondern gelangen in den mit kalt erhaltenem Wasser beschickten Kühlapparat *D*, und verdichten sich dort erst zu einer Flüssigkeit, die aus der Kühlschlange bei *n* in den untergestellten Ballon *S* abläuft. Sobald das Wasser in *C* bis zum Sieden erhitzt ist, sind alle Bestandtheile des Theeröles, die bei 100° dampfförmig bleiben, überdestillirt und in *S* aufgefangen worden. Man erhält mit diesem Apparate ein sehr reines Benzol. Mittels des Hahnes *m* kann man, nachdem das Benzol abdestillirt worden, die über 100° siedenden Kohlenwasserstoffe rectificiren. Der Hahn *i* dient zum Entleeren der Blase.

Fig. 340.



In den Benzolfabriken wendet man zur Benzolgewinnung eine Destillirblase *A* (Fig. 341) mit Kühler *B* an. Bei Beginn der Destillation heizt man das Wasser in *C* durch das Dampfrohr *D*. Das Rohr *G* trägt die Blase. *i* dient zum Füllen, *b* zum Entleeren derselben. Durch *H* wird das Condensationswasser abgeleitet. Zur vollständigen Reinigung kann man das Benzol gefrieren lassen und die erhaltene feste Masse schnell auspressen.

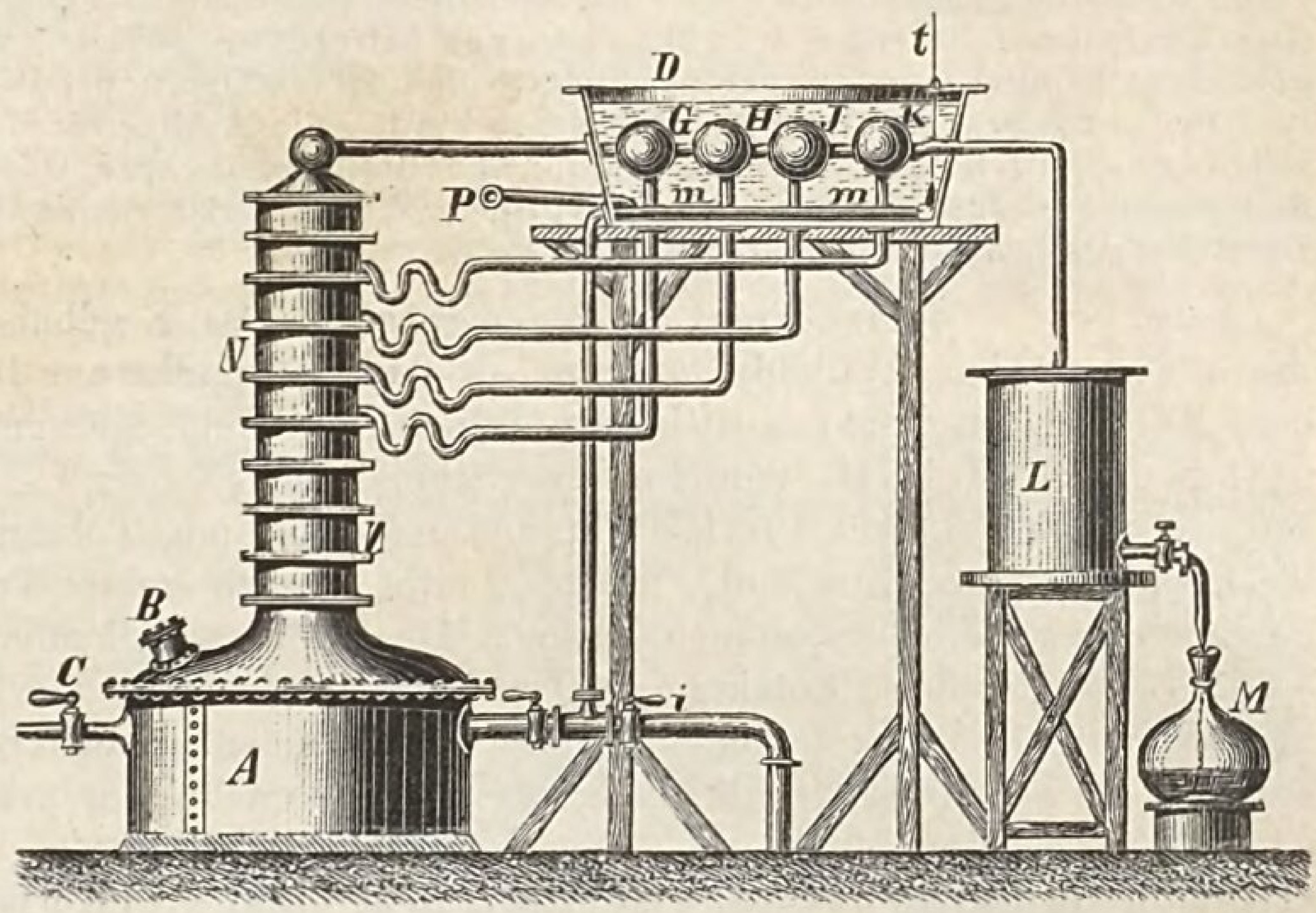
Fig. 341.



Im Jahre 1860 schon hat E. Kopp die Vortheile der Anwendung eines Apparates zur Benzoldarstellung hervorgehoben, welcher den modernen Spiritusdestillirapparaten nachgebildet ist. Auf diesen Ideen fussend, hat 1863 Th. Coupier seinen Destillirapparat construirt, der fast überall eingeführt ist. Er besteht, wie Fig. 342 (S. 801) zeigt, aus der Blase *A*, in welche man durch die Oeffnung *B* die der fractionirten Destillation zu unterwerfenden Benzole bringt. Die Blase wird mit Dampf geheizt, welcher durch das Rohr *C* zuströmt. Die aus der siedenden Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe gelangen in die als Dephlegmator wirkende Säule *N*, wo eine erstmalige Fractionirung stattfindet. Die flüchtigsten Antheile der Dämpfe, welche in *N* nicht condensirt werden, gelangen in den mit Chlorcalciumlösung angefüllten Apparat *D*, welcher durch das Dampfrohr *m* bis auf eine bestimmte, durch das Thermometer *t* zu ermittelnde Temperatur gebracht wird. Der Dampf des Heizrohres entweicht durch *P*. Soll nun reines Benzol dargestellt werden, so wird die Chlorcalciumlösung bis auf 80° erwärmt. Die nach *G* kommenden Dämpfe sind ein Gemenge von Benzol, Toluol u. s. w. Da die Temperatur des Behälters *G* nicht höher als 80° ist, so verdichten sich darin die Dämpfe des Toluols und der übrigen homologen Glieder, wie Xylol u. s. w., während die in *G* nicht condensirbaren Dämpfe nach den Behältern *H*, *I* und *K* gelangen, dort die letzten Spuren der minder flüchtigen Kohlenwasserstoffe verlieren

und endlich in dem mit kaltem Wasser gespeisten Kühlapparate *L* condensirt und in dem Ballon *M* aufgefangen werden. Die in *G*, *H*, *I* und *K* verdichtete Flüssigkeit geht in die Säule *N* zurück. Da der Behälter *G* die schwersten Produkte enthält, so müssen dieselben behufs der Dephlegmation in den unteren Theil der Säule gelangen, während die Condensationsprodukte aus *K* in den obersten Theil der Säule geleitet werden. Will man kein Benzol, sondern nur Toluol darstellen, so erwärmt man die Temperatur des Chlorcalciumapparates bis auf 108 bis 109°.

Fig. 342.



Zur Prüfung des Benzols wird eine Probe destillirt. Bei 90- und bei 50procentigem Benzol soll nichts unter 80° übergehen, bei 90procentigem Benzol nichts über 120°, bei 50-procentigem nichts über 130°. Beim Schütteln mit 66° Schwefelsäure soll sich das Benzol gar nicht, die Schwefelsäure nicht gleich färben und letztere soll nach 10 Minuten erst gelblich sein; später wird dieselbe immer schwarz. Beim Eingiessen von Salpetersäure von 40° B. in das Benzol sollen keine weissen Dämpfe entstehen; beim Schütteln damit soll sich das Benzol nicht färben. Bei längerem Stehen wird die Salpetersäure schwach röthlich; später wird die Säure farblos, die rothe Farbe geht aber auf das Benzol über (J. 1884. 432).

Nitrobenzol. *a*) *Nitriren des Benzols.* Das Benzol wird durch Nitriren in techn. Nitrobenzol (das wiederum ein Gemenge ist von Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$, Nitrotoluol $C_7H_7NO_2$ und Nitroxylol $C_8H_9NO_2$) übergeführt. Das Nitrobenzol wurde 1834 von Mitscherlich in Berlin entdeckt und von Collas in Paris unter dem Phantasienamen *Essence de Mirbane* (Mirbanöl) zuerst im Grossen dargestellt.

Früher wendete man hierzu den Mansfield'schen Apparat an. Derselbe besteht in einer grossen gewundenen Glasröhre, deren oberes Ende sich gabelförmig in zwei Röhren theilt, welche mit Eingiessetrichtern versehen sind. In den einen dieser Trichter fliesst ein Strom concentrirter Salpetersäure, während der andere zur Aufnahme des Benzols bestimmt ist. An dem Vereinigungspunkte der Trichterröhren, wo beide Stoffe zusammentreffen, geht die chemische Verbindung vor sich und das neue Produkt kühlt sich beim Durchfliessen durch das schlangenförmige Rohr so weit ab, dass es am untern Ende aufgefangen werden kann. Es braucht nur noch mit Wasser und zuletzt mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat gewaschen zu werden, um zur weiteren Verarbeitung geeignet zu sein. Ein weit besseres Verfahren als das vorstehende ist die Darstellung des Nitrobenzols mit einer Mischung von 2 Th. Salpetersäure von 40° B. und 1 Th. Schwefelsäure von 66° B. Man arbeitet in geschlossenen Gefässen, welche den zur Anilinfabrikation benutzten sehr ähnlich sind. Der obere Theil des Gefässes steht durch ein Rohr mit einem Schornstein in Verbindung, um die nitrösen Dämpfe abzuleiten, andererseits steht er durch ein Sförmig gebogenes Rohr mit einem Behälter in Verbindung, in welchem das Säuregemenge sich befindet. Das zu nitrirende Benzol wird auf einmal in den Apparat gebracht, während das Säuregemisch allmählich hinzuläuft. Die Reaction wird mittels einer Rührvorrichtung befördert. Ein mit dem Kessel verbundener Kühlapparat condensirt das während der Reaction sich verflüchtigende Benzol. Die Beendigung der Einwirkung erkennt man daran, dass die Flüssigkeiten entfärbt sind und in zwei Schichten über einander sich gelagert haben. Nach-

dem die Säure durch Zusatz von Wasser bis auf 50° B. verdünnt worden ist, trennt man beide Flüssigkeitsschichten. Das Nitrobenzol wird durch Waschen mit Wasser u. s. w. gereinigt. Man wendet auch (nach E. Kopp's Vorschlag) bei der Darstellung des Nitrobenzols ein Gemenge von Natriumnitrat und Schwefelsäure an. 100 Kilogrm. Benzol liefern 135 bis 140 Kilogrm. Nitrobenzol. Den verschiedenen Benzolen entsprechen verschiedene Nitrobenzole, nämlich 1) leichtes Nitrobenzol, zwischen 205 und 210° siedend. Es bildet das in der Parfümerie und Seifenfabrikation massenhaft verwendete künstliche Bittermandelöl oder die *Essence de Mirbane;* spec. Gewicht = 1,20 (= 24° B.); 2) schweres Nitrobenzol, zwischen 210 und 220° destillirend. Sein eigenthümlicher Fettgeruch verhindert seine Anwendung in der Parfümerie; spec. Gewicht = 1,19 (= 23° B.); aus diesem Nitrobenzol werden die Aniline für Roth dargestellt; 3) sehr schweres Nitrobenzol, zwischen 222 und 235° destillirend; spec. Gewicht = 1,167 (= 21° B.). Sein Geruch ist unangenehm. Dieses Nitrobenzol wird vorzugsweise auf Anilin zum Zweck der Darstellung von Anilinblau verarbeitet.

Anilin. β) *Amidiren des Nitrobenzols.* Das Ergebniss dieses Amidirens ist das Rohanilin (Anilinöl), welches als Ausgangspunkt zur Herstellung der Theer- oder Anilinfarben dient; es ist im wesentlichen ein Gemenge von Anilin (Amidobenzol) C_6H_7N oder $C_6H_5 . NH_2$ Toluidin (Amidotoluol) C_7H_9N oder $C_7H_7 . NH_2$ und dem (von Rosenstiehl entdeckten) Pseudotoluidin (isomer mit Toluidin). Es führt in der Technik den Namen Anilinöl. Reines Anilin, so wie reines Toluidin geben für sich nur unter gewissen Bedingungen Farben. Das Anilin wurde zuerst 1826 von Unverdorben[1]) unter den Produkten der Destillation des Indigs, und i. J. 1833 von Runge als Bestandtheil des Steinkohlentheers wahrgenommen. Letzterer fand zugleich, dass der neue Körper mit Chlorkalklösung zusammengebracht, eine prächtig violette Färbung annehme, weshalb er Kyanol (oder Blauöl) genannt wurde. Fritzsche studirte (1841) den von Unverdorben aus dem Indig erhaltenen Körper, bestimmte seine Zusammensetzung und nannte ihn (nach *anil*, dem portugiesischen Namen des Indigs) Anilin. Zinin endlich fand (1842), dass beim Behandeln von Nitrobenzol mit Wasserstoffgas im Entstehungszustande eine Base sich bildete, die er Benzidam nannte. Spätere Untersuchungen von O. L. Erdmann und A. W. Hofmann ergaben, dass die von Unverdorben erhaltene Verbindung, Krystallin genannt, das Kyanol, das Benzidam und das Anilin identisch seien. Der letztere Name wurde beibehalten. Um die Kenntniss des Anilins und der Anilinverbindungen hat sich namentlich A. W. Hofmann hervorragende Verdienste erworben.

Der Theer enthält 0,3 bis 0,5 Proc. Anilin, jedoch die Ausscheidung des letztern ist mit so vielen Schwierigkeiten und Umständen verknüpft, dass man es allgemein vorzieht, das Anilin indirekt durch die Zinin'sche Reaction aus dem Nitrobenzol darzustellen, dadurch, dass man es mit reducirenden Stoffen zusammenbringt. 1 Mol. Nitrobenzol $C_6H_5NO_2 = 123$ gibt 1 Mol. Anilin $C_6H_7N = 93$.

Obgleich das Schwefelwasserstoffgas eine vollständige Reduction des Nitrobenzols zu Anilin bewirkt, so gab man doch in der Praxis lange Zeit der von Béchamp eingeführten Behandlung des Nitrobenzols mit Eisenfeile und Essigsäure den Vorzug. Der dabei verwendete Apparat ist der von Nicholson construirte (Fig. 343). Er besteht im Wesentlichen aus einem gusseisernen Cylinder *A* von 10 Hektoliter Fassung, in dessen Längenaxe ein starkes Rohr bis fast auf den Boden des Cylinders hinabgeht. Der obere Theil dieses Rohres steht mit der Welle *G* in Verbindung, seine Oberfläche ist mit stählernen Flügeln versehen. Dieses Rohr dient zum Einleiten von Dampf und als Rührwerk. Zuweilen wendet man anstatt des hohlen Rohres eine massive Welle an; in diesem Falle ist ein besonderes Dampfrohr *D* vorhanden. Die Oeffnung *K* dient zum Eintragen der Materialien, durch *E* entweichen die verflüchtigten Produkte. *H* dient zum Entleeren und Reinigen des Apparates. Das mit dem Gefässe *B* verbundene Sförmig gebogene Rohr dient als Sicherheitsventil. Soll der Apparat in Gang gesetzt werden, so trägt man durch *K* 10 Kilogrm. Essigsäure von 8° B., die mit der 6fachen Menge Wasser verdünnt wurde, ein, hierauf 30 Kilogrm. Eisenfeile oder Drehspäne und 125 Kilogrm. Nitrobenzol, und lässt das Rührwerk spielen. Die Reaction tritt sofort unter Temperaturerhöhung und Entwicklung von Dämpfen ein. Man trägt nach und nach neues Eisen ein, bis die Menge des zugesetzten Eisens

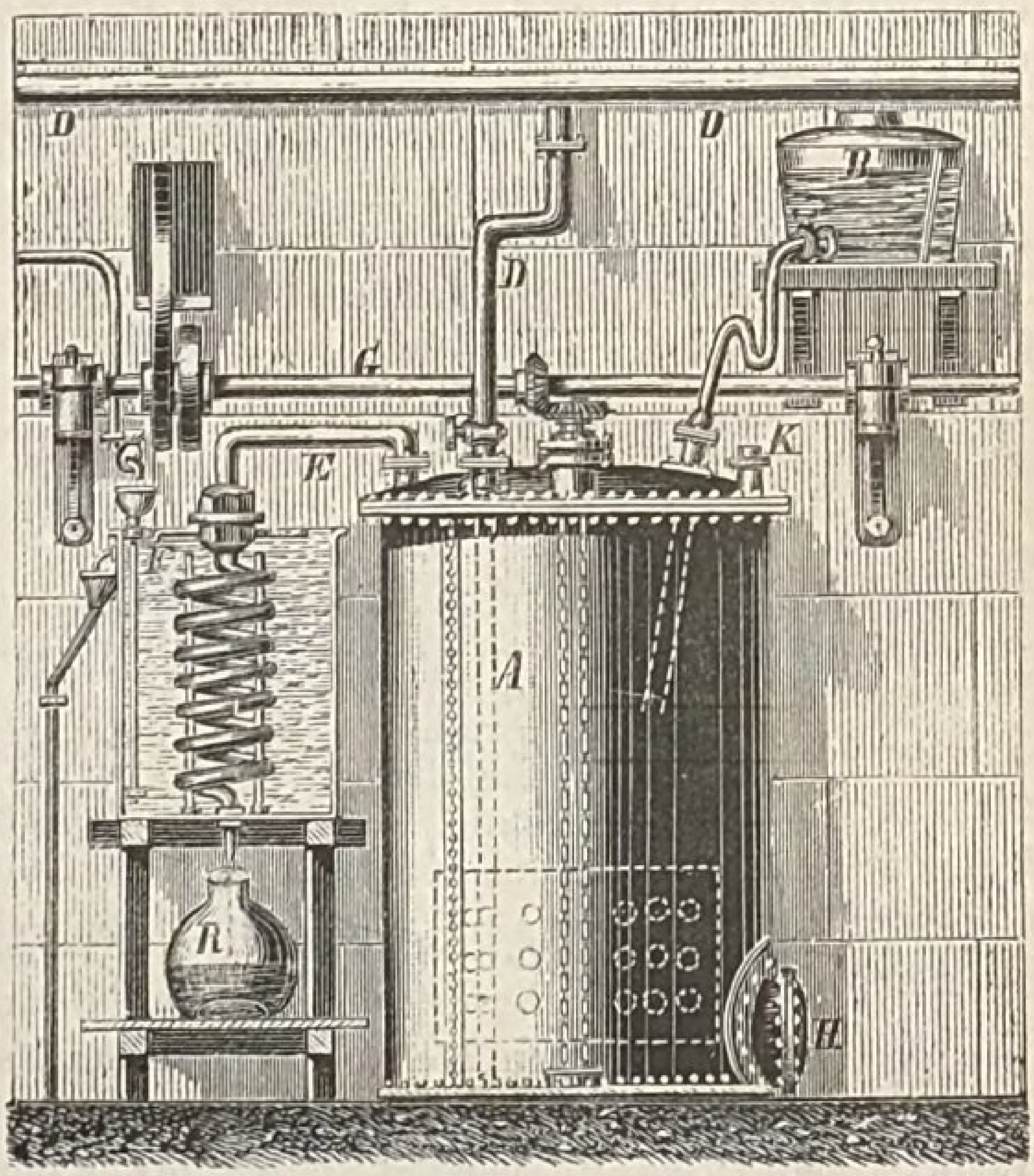
1) Poggend. Annal. (1826) 8 S. 398.

180 Kilogrm. beträgt. Die während der Reduction des Nitrobenzols zu Anilin entweichenden Dämpfe verdichten sich in dem Kühlapparate *F* und sammeln sich in dem Ballon *R* an, und werden von Zeit zu Zeit in den Cylinder *A* zurückgegeben. Nach einigen Stunden ist die Reduction beendigt. Die entstandene dicke Masse ist von rothbrauner Farbe und besteht wesentlich aus Eisenoxydhydrat, Anilin, essigsaurem Anilin, Eisenacetat und überschüssigem Eisen. Lässt man die Essigsäure und die reducirenden Substanzen aus dem Spiele, so geht der Process nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Nitrobenzol}} + 3H_2 = \underbrace{C_6H_5 . NH_2}_{\text{Anilin}} + 2H_2O$$

Früher wurde die ganze Masse entweder für sich oder mit Kalk gemengt in gusseisernen Cylindern von der Form der Gasretorten entweder mit Dampf oder über freiem Feuer der Destillation unterworfen; gegenwärtig trennt man den grössten Theil des entstandenen Anilins vor der Destillation durch Decantation, wodurch man an Brennstoff und an Arbeit spart und die Ausbeute wesentlich vergrössert. Denn, wenn man die ganze Masse mit Dampf destillirt, verliert man gegen 2 Proc. vom Anilin, das sich in dem condensirten Wasser löst. Das Produkt, aus Aceton, Acetanilin, Anilin, Nitrobenzol u. s. w. bestehend, wird noch einmal destillirt und nur der zwischen 115 und 190° übergehende Theil aufgefangen. Der zwischen 210 und 220° übergehende Antheil ist besonders zur Darstellung von Anilinblau geeignet. Das so erhaltene Anilinöl erscheint als eine bräunliche Flüssigkeit, etwas schwerer als Wasser und für die Zwecke der Farbendarstellung genügend rein. Nach Brimmeyr kann man die Essigsäure ganz entbehren und erzielt ein sehr gutes Resultat, wenn man z. B. Nitrobenzol und 60 Th. Eisenpulver unter Zusatz von angesäuertem Wasser (2 bis 2,5 Proc. Salzsäure vom Gewicht des Nitrobenzols) in einer Retorte erst 3 Tage zusammen in Berührung lässt und dann das entstandene Anilinöl abdestillirt.

Fig. 343.



Seit Jahren ist in der Anilinfabrikation die Essigsäure vollständig durch Salzsäure ersetzt worden, die nicht nur den Vortheil des billigeren Preises, sondern auch den Umstand für sich hat, dass die stets mit Verlust verknüpfte Regeneration in Wegfall kommt. Auf 100 Th. Nitrobenzol nimmt man 5 bis 10 Th. Salzsäure. Nach Beendigung der Reaction gibt man Kalkhydrat hinzu und destillirt meist mit Hülfe eines Dampfstromes von 2 Atmosphären das Anilin ab. Das im Rückstande verbleibende Eisenoxyduloxyd wird an die Hüttenwerke zurückgeliefert, während man die Chlorcalciumlösung als völlig werthlos verloren gehen lässt. — Alle Anilinsorten enthalten durchweg mindestens 98 bis 98,5 Proc. an Aminen aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Verunreinigungen bestehen hauptsächlich aus Wasser, Benzol, Nitrobenzol, Ammoniak und unter Umständen aus Spuren nicht näher bekannter schwefelhaltiger Stoffe, die sich durch einen unangenehmen Geruch bemerkbar machen. Die Summe aller dieser Verunreinigungen (mit Ausnahme des Wassers) beträgt wohl kaum über 0,5 Proc., da ein stärker verunreinigtes Anilin sich nicht mehr völlig in verdünnter Salzsäure lösen würde und in Folge dessen unverkäuflich wäre. Die sogenannten *Queues d'aniline* treten heutzutage in der Fabrikation nicht mehr auf, da man bei der Nitrirung die Bildung von Binitrobenzol vermeidet und somit das Phenylendiamin u. s. w. von vornherein ausschliesst, und da andererseits „Benzine", welche Xylol und höhere Homologe enthalten, nicht mehr direkt verarbeitet werden. — Es werden zur Zeit unter dem Namen Anilinöl vier verschiedene Produkte auf den Markt gebracht. Neben annähernd reinem Amidobenzol wird ein Gemenge der beiden Toluidine unter der Bezeichnung „reines Toluidin" erzeugt, während die beiden anderen „Anilinöle" Gemenge von Anilin mit Toluidin in wechselnden Verhältnissen darstellen, die ausserdem einige Procent Xylidin u. a.

enthalten können. Das sogenannte reine Anilin, welches seit 1870 fabrikmässig gewonnen wird, zeigt bei 15° 1,0245 specifisches Gewicht. Es enthält nur sehr geringe Mengen (nicht über 1 Proc.) von Toluidin und ist in verdünnter Säure vollkommen klar löslich. Seine hauptsächlichste Anwendung findet es zur Fabrikation von Fuchsinblau, sowie zur Darstellung von Methylanilin und Diphenylamin. Ausserdem dient es in der Druckerei zur Erzeugung von Anilinschwarz, und in neuester Zeit ist es gelungen, dasselbe für das Schwarzfärben von Baumwolle (Methode von Grawitz) nutzbar zu machen. Das Toluidin entspricht in Bezug auf Reinheit etwa dem eben beschriebenen Anilin. Je nach der Darstellungsweise überwiegt in demselben das Ortho- oder das Para-Toluidin. Das in grösster Menge producirte Anilinöl ist das gewöhnliche „Anilin für Roth", ein Gemenge von Anilin mit den beiden Toluidinen und wenig Xylidin, das innerhalb 10 bis 12° destillirt und 1,004 bis 1,006 specifisches Gewicht zeigt. Es besteht annähernd aus 10 bis 20 Proc. Anilin, 25 bis 40 Proc. Paratoluidin und 30 bis 40 Proc. Orthotoluidin in wechselnder Mischung. Ausser dem „Anilin für Roth" wird noch in verhältnissmässig geringer Menge „Anilin für Safranin" dargestellt, das sich nur durch seinen Mehrgehalt an Anilin von dem Rothanilin unterscheidet. Dieses Ausgangsmaterial für die Safraninfabrikation enthält etwa 35 Proc. reines Anilin neben Toluidin und destillirt bei einem Volumgewicht von etwa 1,016 zwischen 185 bis 190° über. Es hat meist eine ähnliche Zusammensetzung wie die sogenannten *Échappés* der Fuchsinfabriken und werden diese auch vielfach als „Safraninanilin" verwendet. Das bei vorstehendem Processe abfallende Eisenoxyd (oder richtiger Oxyd-Oxydul) wandert in die Gasfabriken zum Entschwefeln des Gases oder in die Eisenhütte.

Die Produktion von Anilin ist gegenwärtig eine sehr bedeutende. Es producirt (1879) täglich (nach Weyl und Caro)

Deutschland	9000 Kilo	
England	2500 „	(mit geringer Ausfuhr),
Frankreich	5 bis 6000 „	

I. Anilinfarben.

Anilinfarben. Aus dem Anilinöl stellt man fabrikmässig die Anilinfarben[1]) (Toluidinfarben) dar, von denen bis jetzt folgende erhalten wurden:

1. Anilinroth,
2. Anilinviolett,
3. Safranin,
4. Anilinblau,
5. Anilingrün,
6. Anilingelb und Anilinorange,
7. Anilinbraun,
8. Anilinschwarz.

Anilinroth. 1. Das Anilinroth (Fuchsin, Azaleïn, Harmalin, Magenta, Solferino, Tyralin) ist die Verbindung von Basen, von denen die eine von A. W. Hofmann mit dem Namen Rosanilin bezeichnet wurde, mit einer Säure. Die Basen selbst sind ungefärbt, ihre Salze dagegen, welche sämmtlich leicht krystallisiren, gefärbt. Das Rosanilin ist der Stammkörper einer grossen Anzahl von Anilinfarbstoffen. Während früher nur ein Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$ bekannt war, von dem man annahm, dass es aus 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Toluidin unter Austritt von 2 Mol. Wasserstoff, welche zu Wasser oxydirt werden, entstehe ($C_6H_5 . NH_2 + 2C_7H_7 . NH_2 = C_{20}H_{19}N_3 + 3H_2O$), ist man in Folge der Untersuchungen von O. und E. Fischer u. a. veranlasst worden, verschiedene Rosaniline zu unterscheiden, deren einfachstes das Pararosanilin $C_{19}H_{17}N_3$ darstellt, alle übrigen sind von ihm abgeleitet durch Eintritt von Methyl-Gruppen in die drei Benzolkerne. Die Rosaniline sind Abkömmlinge des Triphenylmethans $C_{19}H_{16} = CH(C_6H_5)_3$. Sie sind dreisäurige Basen, deren Salze mit 1 Mol. der Säuren die Farbstoffe bilden, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol mit prächtig

1) So wenig wissenschaftlich die Eintheilung und Beschreibung der Anilinfarben „nach den Farben" auch ist, so behalten wir doch wie in den früheren Auflagen des Handbuches diese Eintheilung aus Zweckmässigkeitsgründen bei. Da es ferner nicht möglich ist die fast zahllosen Theerfarbstoffe zu besprechen, so mögen einige der wichtigsten ausführlich behandelt werden bez. der übrigen muss auf den „Jahresbericht", auf das bereits erwähnte ausführliche Werk von Schultz, sowie auf das kleine aber empfehlenswerthe von Benedikt: Die künstlichen Farbstoffe, Kassel 1883, verwiesen werden.

rother Farbe lösen und deren Krystalle goldgrünen Reflex zeigen. Die Salze des Rosanilins mit 3 Mol. Säure sind unscheinbar gelb gefärbt und werden durch Wasser unter Freiwerden von 2 Mol. Säure in einfachsaure Salze zerlegt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Rosanilinsalze entstehen Diazorosanilinsalze, die beim Kochen mit Wasser Rosolsäuren bilden.

Die Farbstoffbildung erfolgt aus Anilin und Paratoluidin (nach O. Fischer) hauptsächlich in der Weise, dass die CH_3-Gruppe von 1 Mol. Toluidin unter dem Einflusse der Oxydationsmittel in 2 Mol. Anilin eingreift und nach der Gleichung:

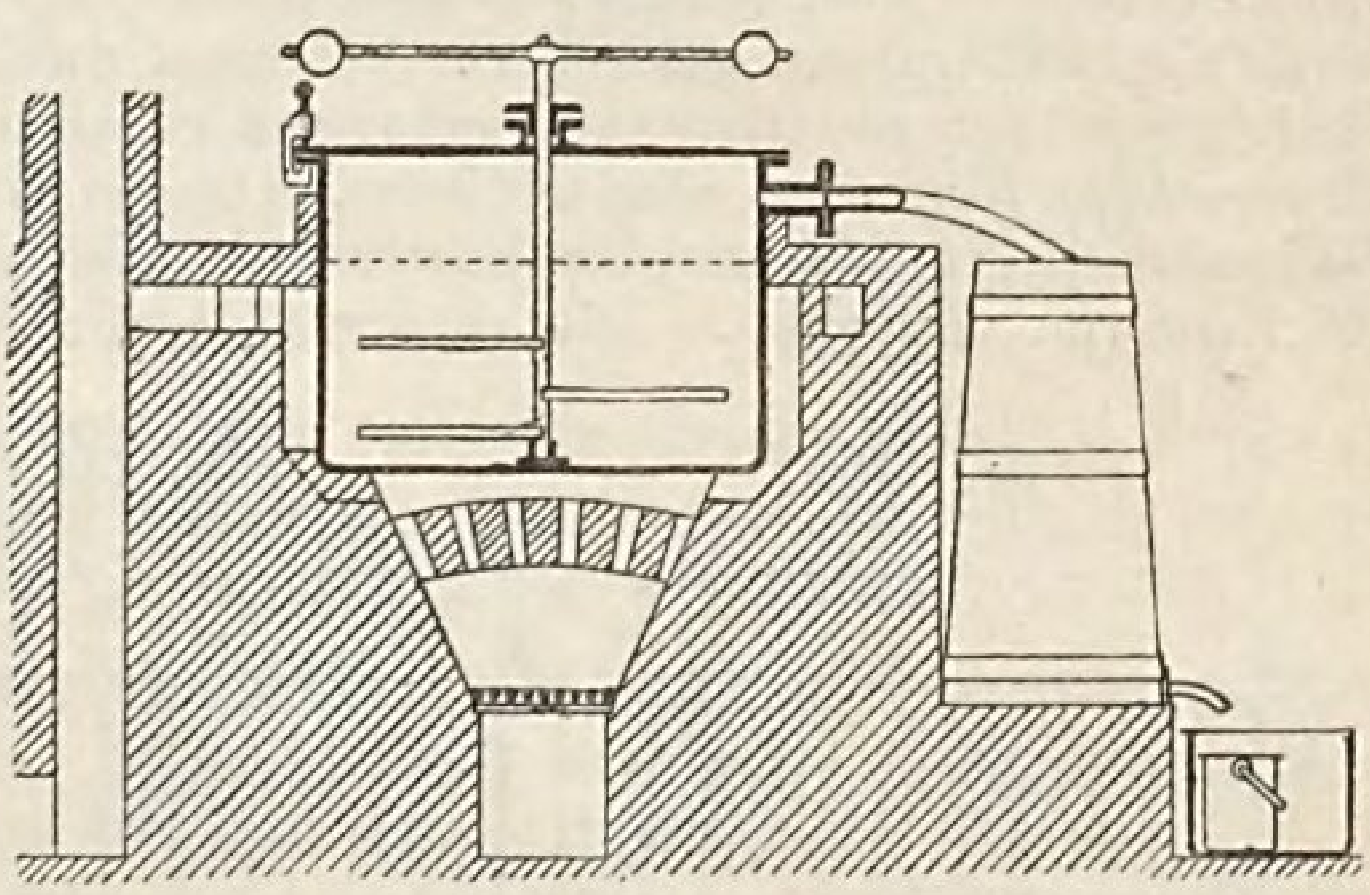
$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} \right. + 2C_6H_5 . NH_2 + 3O = 3H_2O + C_{19}H_{17}N_3.$$

Beim Orthotoluidin dagegen scheint die Methylgruppe vorzugsweise in 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Toluidin einzugreifen und dadurch das Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$ zu entstehen.

Das Anilinroth kann aus dem Anilinöl auf verschiedene Weise durch Behandeln mit oxydirend wirkenden Substanzen sich bilden, so mit Zinnchlorid (nach Verguin), mit Kohlensuperchlorid (Hofmann und Nathanson), mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (Gerber-Keller), mit Quecksilberchlorid (Schnitzer), mit Salpetersäure (Lauth und Depoully), mit Antimonsäure (Smith), mit Arsensäure (Medlock, Girard und de Laire), mit Nitrobenzol und Nitrotoluol (Coupier). Aus 100 Th. Anilin erhält man 25 bis 33 Th. an krystallisirtem Fuchsin.

Der beim Arsensäureverfahren verwendete, 1 Meter hohe Schmelzkessel (Fig. 344) besteht nach P. Schoop (J. 1885. 501) aus Gusseisen, dessen Deckel durch einen Flaschenzug gehoben werden kann. An einem Seitenstutzen ist das Abzugsrohr für das Destillat angeschraubt. Durch ein Rührwerk wird der Kesselinhalt während der ganzen Dauer der Schmelze in Bewegung erhalten. Eine kleinere Oeffnung dient zur Entnahme von Schmelzproben. Die Einmauerung des Kessels ist derart, dass die Flammengase durch ein durchbrochenes Gewölbe gegen den Boden des Kessels strömen und von dort gleichmässig an der Kesselwand hinaufstreichen, um schliesslich durch einen ringförmigen Abzugskanal dem Kamine zugeführt zu werden. — Von Rothanilin sei die Zusammensetzung zweier bewährter Rothöle angeführt:

Fig. 344.



	A	B
Anilin	22 Proc.	16,3 Proc.
Orthotoluidin . . .	58,4	68,4
Paratoluidin . . .	19,6	23,3
Spec. Gew. bei 20° .	1,0023	1,0006

Die Arsensäure, welche leicht durch Oxydation des Arseniks mit Salpetersäure hergestellt werden kann, wird so weit eingedampft, bis das Gewicht 75 B. beträgt.

In den Kessel werden gefüllt: 700 Kilogrm. Arsensäure (75° B.), 300 Kilogrm. regenerirte Arsensäure (75° B.), 300 Kilogrm. Rothanilin und 200 Kilogrm. Destillat (von früheren Einsätzen). Ist der Kessel kalt, so gesteht die Mischung zu einer dicken Gallerte. Gewöhnlich aber ist der Kessel von früherer Heizung so warm, dass die Mischung flüssig bleibt. Es wird nun gefeuert (Morgens 6 Uhr), so dass nach etwa 7 Stunden (Mittags 1 bis 2 Uhr) die Destillation beginnt. Nun wird das Feuer so geregelt, dass stündlich 10 Liter Destillat übergehen. Nach 20 Stunden (20 bis 25 Eimer Destillat) wird stärker gefeuert, bis stündlich 20 Liter Destillat kommen. Nachdem im Ganzen etwa 400 Liter übergegangen sind, ist die Schmelze bereits dickflüssig geworden. Nun werden fleissig Proben genommen und die Schmelze unterbrochen, sobald dieselbe teigartig geworden ist. Der Deckel wird rasch in die Höhe gezogen und der Kesselinhalt mittels kupferner

Schöpfer auf eiserne Bleche ausgeschöpft. Die Dauer der Schmelze beträgt also ziemlich genau 36 Stunden. Sobald die Schmelze dickflüssig wird, lässt man das Feuer nur sehr schwach unterhalten, indem die Temperatur des Kessels allein genügend ist, die Reaction zu beendigen. Nur längere Erfahrung lehrt den wichtigen Punkt kennen, wenn die Schmelze unterbrochen werden muss. Ist dieselbe zu dünnflüssig, dann ist die Fuchsinausbeute etwas niedrig; ist dieselbe aber fest geworden, so ist es eine saure Arbeit, mit Meisseln die Masse aus dem Kessel zu schaffen. Während des Ausschöpfens werden die Kupferlöffel häufig in kaltes Wasser getaucht, um ein Kleben der Schmelze daran zu verhindern. Vor den dick qualmenden Anilindämpfen schützt sich der Arbeiter durch einen vor Mund und Nase gebundenen, mit etwas Essigsäure befeuchteten Schwamm. Auch findet nach je 2 bis 3 Minuten Ablösung statt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in faustgrosse Stücke zerschlagen. Gewicht durchschnittlich 886 Kilogrm. Der Bruch der Schmelze ist muschelig, goldglänzend und spröde. — Das Destillat wird in einem grossen Scheidetrichter aufgesammelt und etwa 100 Kilogrm. Salz zur Flüssigkeit gefügt. Das Oel scheidet sich nun leicht an der Oberfläche ab. Die Salzlösung wird abgezogen und nach Ermittelung des Anilingehaltes diazotirt, mit Naphtollösung gefällt und auf Naphtolorange verarbeitet. Die Oelschicht wird in einer Blase rectificirt und für folgende Schmelzen benutzt. Das Destillat von Rothöl A und B enthält:

Rothöldestillat	A	B
Anilin	29 Proc.	21 Proc.
Orthotoluidin . .	71	79
Paratoluidin . . .	—	—
Spec. Gew. bei 18° .	1,0076	1,0057

Noch vortheilhafter wird das Destillat auf Safranin (S. 811) verarbeitet. Durchschnittlich liefert eine Schmelze 220 Kilogrm. Destillatanilin. — Die Schmelze wird nun auf einem Kollergange mit gusseiserner Tellerplatte nass verrieben, bis ein feiner Schlamm entstanden ist. Zweistündiges Reiben genügt gewöhnlich. Der Schlamm wird in ein Druckfass abgelassen und durch eine Filterpresse getrieben. Während das Filtrat in einer eisernen Dampfpfanne eingeengt wird, um die regenerirte Arsensäure zu erhalten, wird der Pressrückstand nochmals mit lauem Wasser aufgerührt und wieder filtrirt. Das nun erhaltene Filtrat wird zum Zerreiben des nächsten Postens Schmelze benutzt. Selbstverständlich wird die Schmelze in kleineren Posten von je etwa 100 Kilogrm. zerrieben. Die so ausgewaschene Rohschmelze stellt ein gelbgrünes Pulver dar, welches nun im Auskochkessel (Fig. 345 und 346) einer zweimaligen Auslaugung mit kochendem Wasser unterworfen wird. Während zuerst die Fuchsinschmelze in offenen Gefässen mit Dampf gekocht wurde, nachher liegende, geschlossene Cylinder, welche ein Auskochen unter geringem Drucke ermöglichten, angewendet wurden, bedient man sich jetzt stehender Extractionsapparate.

Fig. 345.

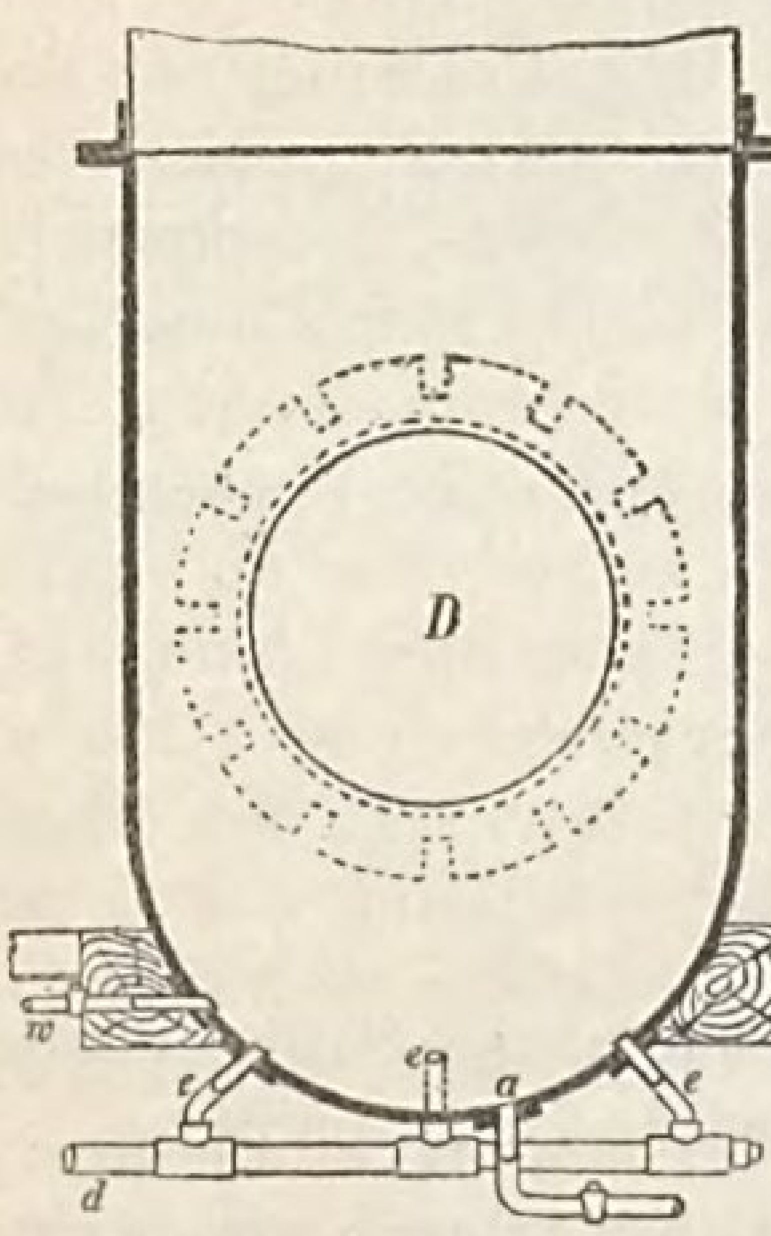
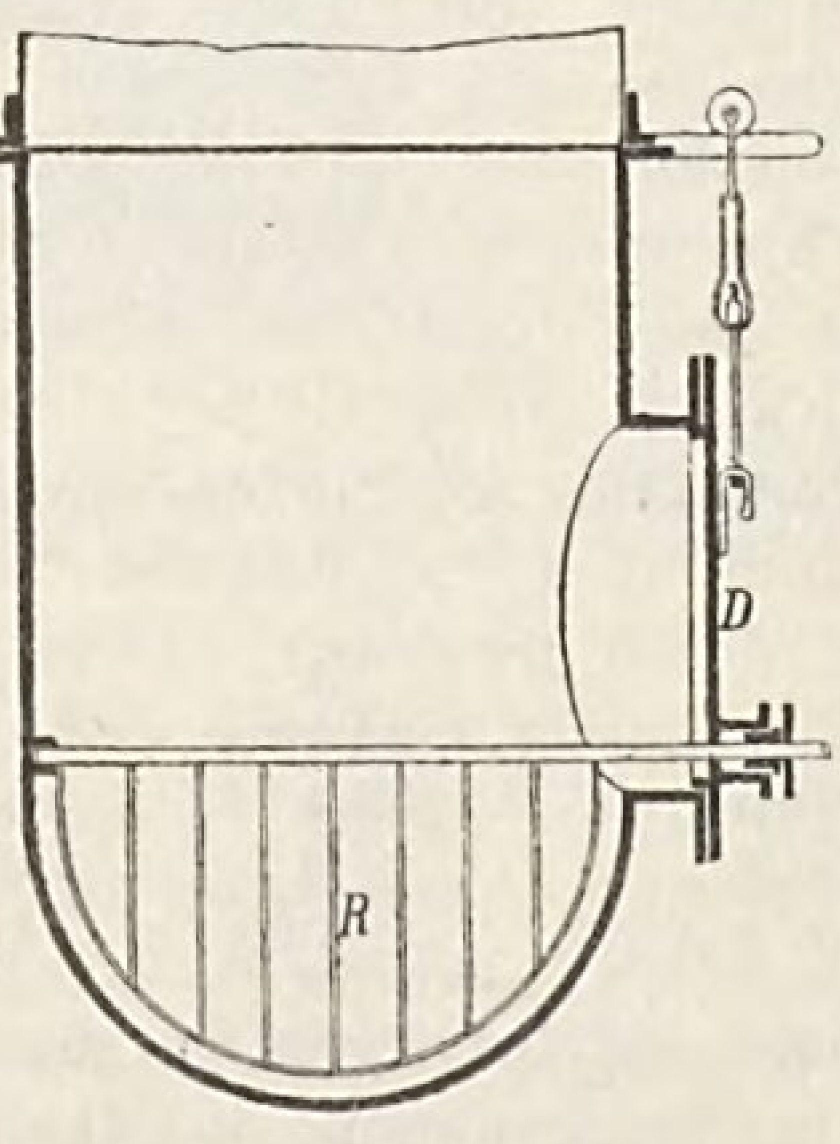


Fig. 346.



Der Kochkessel besteht aus dem gusseisernen Untersatze mit Einfüllöffnung für die pulverisirte Schmelze, welche durch einen auf Schienen laufenden Deckel D verschlossen werden kann. Am halbkugelig geformten Boden dieses Untersatzes befinden sich drei Dampfeinlässe e, von 37 Millim. Durchmesser, symmetrisch angeordnet, welche aus der gemeinschaftlichen Dampfleitungsröhre d gespeist werden. Ferner ist etwas höher der Wassereinlauf w angebracht und an der tiefsten Stelle der Abfluss a. Der Deckel D, welcher die kreisförmige Füllöffnung verschliesst, wird mit Schrauben befestigt; derselbe ist mit einer Stopfbüchse versehen, welche der von Hand zeitweilig in Thätigkeit zu setzenden Achse des Rührwerkes R als Führung dient. Ueber dem Untersatze erhebt sich der obere, cylindrische, aus Kesselblech genietete Theil des Apparates, welcher oben durch eine schwach gewölbte Decke abgeschlossen ist. In etwa $^3/_4$ der Höhe des ganzen Apparates befindet sich ein kleiner Ablasshahn, welcher die Stelle, bis zu welcher der Kessel mit Wasser gefüllt

wird, bezeichnet. Ausserdem ist an der Decke ein Manometer angebracht, welches den im Kessel herrschenden Dampfdruck anzeigt. Der Obertheil aus Kesselblech ist mittels Schrauben an den Untersatz befestigt. Der ganze Apparat, welcher einen Durchmesser von 1 Meter und eine Höhe von 4,5 Meter besitzt, ruht mittels des untersten, halbkugeligen Theiles auf einem soliden Holzrahmen. In $^3/_4$ der Höhe ist der Apparat ebenfalls noch durch einen Rahmen geführt, um Schwankungen zu verhüten.

Für ununterbrochenen Betrieb sind wenigstens zwei am besten neben einander stehende Auskochkessel nöthig. Zweckmässig theilt man von vornherein die Rohschmelze in 10 gleiche Theile. Jeder Theil, also 88,6 Kilogrm. wird für sich zerrieben und dann das ausgelaugte Pulver in den Auskochkessel gebracht. Der Deckel wird geschlossen und Wasser bis zum Ueberlaufen des oberen Hahnes zufliessen gelassen. Nun wird auch dieser Hahn geschlossen und Dampf eingeleitet. Der Flüssigkeitsinhalt beträgt etwa 3600 Liter. Wenn das Wasser kocht, wird der Dampfzufluss derart geregelt, dass das Manometer 1,5 bis 2 Atmosphären zeigt. Nach 4 Stunden (im Ganzen) wird die Brühe durch eine Filterpresse gedrückt und das Filtrat in einen grossen Behälter geleitet. Der Rückstand wird nun in den zweiten Auskochkessel gebracht und nochmals mit 3600 Liter Wasser auf gleiche Weise ausgezogen. Diese zweite Brühe wird nun in den ersten Apparat, der bereits mit einer frischen Ladung beschickt ist, übergedrückt, so dass also stets die frische Schmelze mit dem zweiten Auszuge des früheren Einsatzes ausgekocht wird. Der doppelt ausgezogene Rückstand, ein Humus ähnliches Pulver, bildet den einen Theil der giftigen, unverwerthbaren Fuchsinrückstände.

Die Farbbrühe einer Auskochung (etwa 3600 Liter) setzt nach $^1/_2$stündigem Stehen etwas Unreinigkeit ab; sie wird nun in ein unten stehendes Gefäss abgelassen und noch heiss mit 200 Kilogrm. Steinsalz verrührt. Der als arsenigsaure Verbindung in Lösung gewonnene Farbstoff verwandelt sich jetzt in das Chlorhydrat, welches durch die Anwesenheit des Salzes beim Erkalten sich ziemlich vollständig ausscheidet. Die nach 2 Tagen abgezogene Lauge wird in einem grossen Behälter gesammelt und von Zeit zu Zeit mit etwas Kalkmilch der noch vorhandene Farbstoff gefällt; derselbe wird filtrirt und später für sich verarbeitet. Die nunmehr erhaltene Lauge, viel arsenige Säure u. dgl. enthaltend, sollte vollständig mit Kalk gefällt werden, um das Arsen zu entfernen. Dies geschieht leider öfters gar nicht oder unvollständig, so dass die giftigen Wässer, in die Flüsse geleitet, diese ausserordentlich verunreinigen. Der auf diese Weise zu erhaltende Kalkniederschlag liefert beträchtliche Massen und bildet den zweiten grösseren Theil der giftigen Rückstände.

Das ausgesalzene Rohfuchsin wird nun der Reinigung unterworfen; neben verschiedenen Fuchsinen, Chrysanilin, Mauvanilin, Violanilin enthält es noch weitere bisher wissenschaftlich nicht erkannte Bestandtheile. Die Trennung der Bestandtheile von einander beruht auf einer systematisch durchgeführten fractionirten Fällung. Das aus zwei Wannen erhaltene Rohfuchsin (entsprechend $^1/_5$ Schmelze) wird nun in einer Holzbütte in 1000 Liter Wasser durch Aufkochen mit Dampf gelöst. Nun fügt man zu der kochenden Brühe 40 Liter Sodalösung (4procentige, also hergestellt durch Lösen von 40 Kilogrm. calcinirter Soda in 1000 Liter Wasser) allmählich hinzu. Es scheidet sich hierdurch ein Theil des Farbstoffes als grün- und goldglänzendes Harz an den Wänden der Bütte sowie an der Oberfläche der Lösung ab. Das Harz wird abgeschöpft und die Flüssigkeit rasch durch ein grobmaschiges Filter in eine Holzbütte gegossen. Dem Filtrate werden 2 Liter Salzsäure zugefügt, um einerseits Chrysanilinausscheidung zu verhindern, andererseits die Krystallisation des Fuchsins zu verzögern. Auf die Flüssigkeit wird ein Deckel mit Holzstäben gesetzt, wodurch die Abkühlung derselben langsamer vor sich geht. Wenn der Deckel nach 2tägiger Pause abgenommen wird, ist derselbe mit einer Schicht schöner Krystalle überzogen. Die Lauge wird nun in einen Behälter fliessen gelassen und auch die an der Wand und am Boden sitzenden Krystalle abtropfen gelassen. Man lässt diese Fuchsinkrystallisation an der Luft trocknen und stellt sie zum Schlusse in eine 40° warme Trockenstube. Es werden so 20 Kilogrm. Fuchsinkrystalle gewonnen, während etwa 4 Kilogrm. Fuchsin in der Mutterlauge enthalten sind und das Gewicht des abgeschiedenen „Harzes" 15 bis 16 Kilogrm. beträgt. Die Krystallisationsmutterlauge wird mit Natronlauge gefällt und die als rothbrauner Schlamm abgeschiedene Farbbase, nachdem sich etwa 40 Kilogrm. (auf trockene Substanz berechnet) davon angesammelt haben,

in Salzsäure gelöst. Mit dieser Lösung wird genau so verfahren, wie bei der Reinigung der Rohfuchsinbrühe, d. h. es wird durch Zusatz von Sodalösung etwa $^1/_3$ des Farbstoffes als Harz ausgeschieden; das Filtrat liefert dann beim Erkalten wieder Fuchsinkrystalle. In dieser Krystallmutterlauge bleibt jetzt neben weniger Fuchsin schon sehr viel Chrysanilin. Durch Fällen derselben mit Natronlauge, Filtriren und Eindampfen der Base mit Essigsäure erhält man das Zimmtbraun. — Die Harzabscheidung von der Reinigung des Rohfuchsins (Harz I) wird in Salzsäure gelöst, wobei jedoch schon beim Kochen der sauren Brühe sich etwas Harz abscheidet, welches hauptsächlich Mauvanilin ist. Durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung wird abermals ein Theil des Farbstoffes abgeschieden und die Mutterlauge liefert (nach dem Filtriren und Erkalten) noch etwas Fuchsin. Die Krystallisationslauge von dieser Fuchsinabscheidung wird mit dem Harze I (siehe oben) vereinigt. Das Harz II, von der Reinigung des Harzes I abstammend, wird abermals in Salzsäure aufgelöst und die saure Brühe gekocht, wobei sich wieder etwas Mauvanilin ausscheidet, welches entfernt wird. Die heisse Lösung wird nun mit Kochsalz versetzt, wobei Cerise ausfällt. Es wird filtrirt und die Farbbase, nach dem Auswaschen, mit Salzsäure neutralisirt und in eisernen Pfannen mit Dampfheizung eingedampft. Es wird so das Cerise des Handels gewonnen.

In dem Filtrate vom Ceriseniederschlage wird das gelöst gebliebene Fuchsin mit Natronlauge niedergeschlagen und die erhaltene Base mit dem aus Harz 1 bleibenden Harze 2 vereinigt. Die weitere Behandlung der Rückstände ist aus dem Schema S. 809 ersichtlich. Es ist klar, dass die mehr oder weniger vollständige Trennung der Nebenprodukte von den Marktbedürfnissen abhängig ist. Auch fallen die verschiedenen Fractionen bei verschiedenen Behandlungen sehr ungleich aus. Die gewünschten Töne von Fuchsin, Cerise, Zimmtbraun, Marron u. s. w. werden demnach durch Mischen der geeigneten Produkte hergestellt. Das Mauvanilin (neben Violanilin) ist ein fast werthloses Produkt, welches höchst selten mit rauchender Schwefelsäure löslich gemacht, häufig aber vernachlässigt wird. S. Tabelle S. 809.

Um ein Fuchsin auf den Gehalt an Chrysanilin zu prüfen, löst man eine Probe desselben in heissem Wasser auf. Man fügt nun etwas Salzsäure hinzu und in kleinen Posten Zinkstaub, so lange, bis die rothe Farbe der Lösung verschwunden ist. Die Reduction wird durch Erwärmen unterstützt. Von Chrysanilin freies Fuchsin löst sich zu einer wasserhellen, nicht gefärbten Flüssigkeit, während ein Gehalt an Chrysanilin eine mehr oder weniger kräftige Gelbfärbung der Flüssigkeit bewirkt.

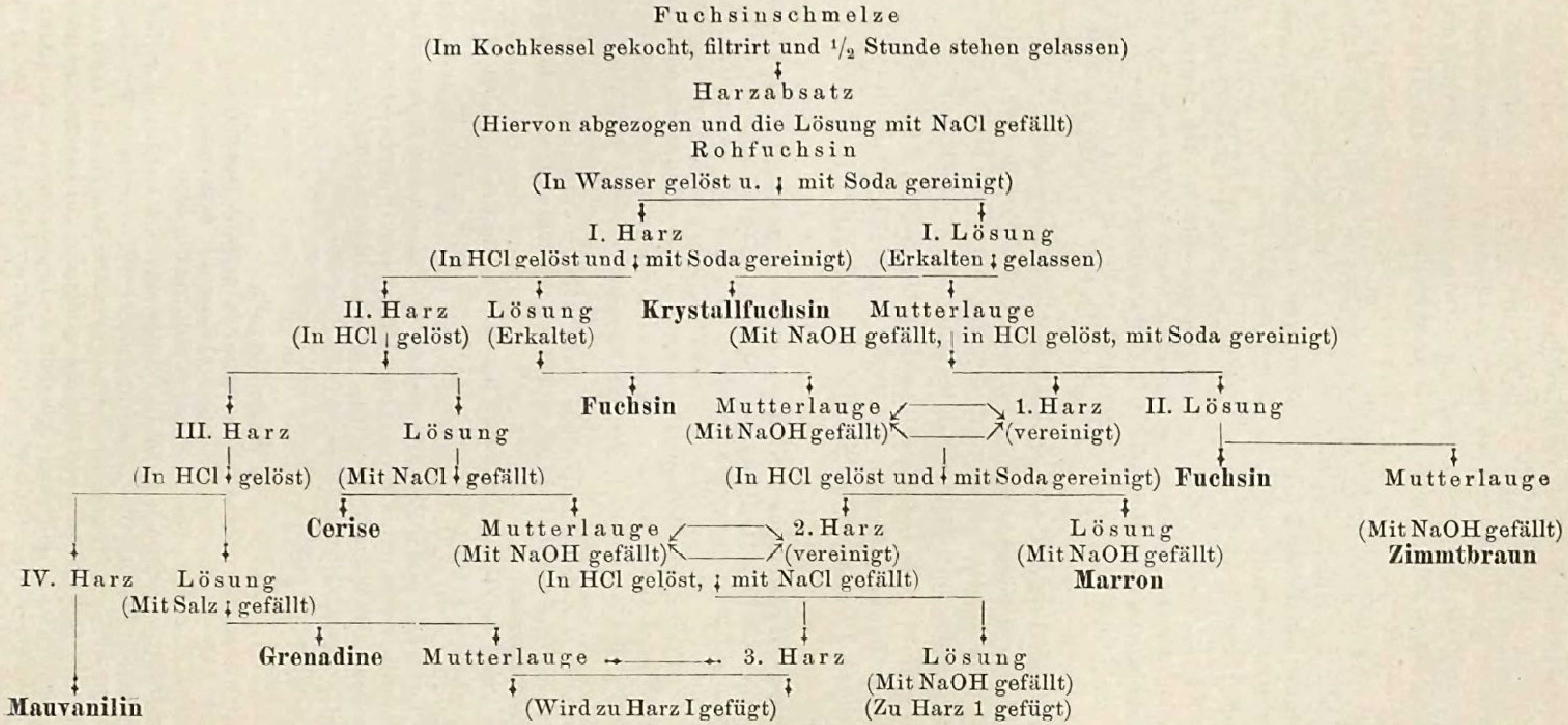
Das Arsensäureverfahren soll gegenüber dem Nitrobenzolverfahren den Vortheil haben, dass die Menge der Nebenprodukte derart bedeutender ist, um die Rentabilität immer noch auf seine Seite zu rücken. Indess liefert auch das Nitrobenzolverfahren ein sehr schönes Marron, welches den Vergleich mit dem auf anderem Wege erhaltenen gut aushält. Ausser für die Fabrikation von Säurefuchsin ist das nach obigem Verfahren erzeugte Fuchsin nur für geringe rothstichige Rosanilinblau zu verwenden und auch hier insbesondere nur für das sogen. „Soluble-Blau“. Weder Baumwollblau, noch Alkaliblau können daraus in befriedigender Weise hergestellt werden.

Die Salze des Rosanilins zeigen meist im reflektirten Lichte den grünen metallischen Glanz gewisser Käferflügeldecken, während sie in durchfallendem Lichte roth erscheinen. Das salzsaure Salz heisst vorzugsweise Fuchsin, das essigsaure Roseïn, das salpetersaure Azaleïn. Das mit salpetersaurem Quecksilberoxyd dargestellte Salz führt den Namen Rubin (Imperialrubin). Ihre Lösungen in Wasser oder Alkohol besitzen die bekannte prächtig carminrothe Farbe. Sie sind von äusserst grosser Färbekraft; 1 Kilogrm. Fuchsin reicht hin zum Färben von 200 Kilogrm. Wolle. Das gerbsaure Rosanilin ist in Wasser schwer löslich.

Das Rosanilin ist die Grundlage der meisten übrigen Anilinfarben, so können in den Rosanilinen durch Alkyliren (indem man die Amidowasserstoffatome durch Alkoholradikale ganz oder theilweise ersetzt) blaue und violette Farbstoffe (alkylirte Rosaniline) entstehen. In neuerer Zeit werden einige dieser alkylirten Rosaniline jedoch zweckmässiger erhalten, indem

Schema der Fuchsinbereitung.

(Systematische fractionirte Fällung.)



man das Alkyl nicht in das Rosanilin, sondern bereits in das Anilin (oder Toluidin) einfügt (z. B. Methylanilin) und das alkylirte Anilin zum Zweck der Darstellung von alkylirtem Rosanilin der Oxydation unterwirft. Die Wirkungsweise der Arsensäure bei der Rosanilinbildung lässt sich beispielsweise durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_{20}H_{25}N_3 + 3As_2O_5 = C_{20}H_{19}N_3 + 3As_2O_3 + 3H_2O.$$

Besteht das Anilinöl aus Anilin und Orthotoluidin, so erhält man das Homorosanilin (wie vorstehend) $C_{20}H_{19}N_3$, wendet man dagegen Anilin und Paratoluidin an, so entsteht Pararosanilin $C_{19}H_{17}N_3$.

Das Verfahren der Darstellung von Fuchsin nach Coupier, in den Farbwerken zu Höchst a. M., in der Berliner Anilinfarbenfabrik u. A. seit Jahren eingeführt, vermeidet die Anwendung der Arsensäure und gründet sich auf die oxydirende Wirkung von nitrotoluolhaltigem Nitrobenzol auf Anilinöl bei Gegenwart von metallischem Eisen und Salzsäure. Bei der Ausführung bringt man in mit Rührwerk und mit Abflussrohr versehene eiserne emaillirte Kessel 38 Kilogrm. Anilinöl, 17 bis 20 Kilogrm. Nitrobenzol, 18 bis 22 Kilogrm. Salzsäure und 2 bis 2,5 Kilogrm. Eisendrehspäne. Man erhitzt unter Umrühren 4 bis 5 Stunden lang bis auf 180°. Die mit Eisenkellen auf Blech gebrachte Rohschmelze enthält noch gegen 25 Proc. Anilin. Man löst dieselbe in Wasser, scheidet das Rosanilin durch Kochsalz aus und destillirt aus der Lauge das Anilin nach Zusatz von Kalk ab. Die Bildung dieses Rosanilins (Brüningsroth, Coupierroth, Nitrobenzolroth) hierbei kann nach folgender Gleichung gedacht werden:

$$2C_7H_7 . NH_2 + C_6H_5 . NO_2 = C_{20}H_{19}N_3 + 2H_2O.$$

Lange (J. 1885. 498) hat gefunden, dass beim Nitrobenzolfuchsinprocesse die Nitroverbindungen bloss oxydirend wirken oder, falls dieselben Methylgruppen enthalten, sich nur in so weit an der Rosanilinbildung betheiligen, als sie das zur Entstehung des Carbinols nöthige Kohlenstoffatom liefern.

Anilinviolett. 2. Die violetten Anilinfarben lassen sich auf sehr verschiedene Weise darstellen, so u. A. a) durch Oxydation des Anilins; b) durch Phenylirung des Rosanilins; c) durch Aethylirung des Rosanilins; d) durch Oxydation des Methyl-Anilins.

Durch Oxydation des Anilins erhält man Perkin's Violett oder das Mauveïn. Es wurde 1856 von W. H. Perkin in London entdeckt und aus dem Anilinöl mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure dargestellt. Später wurde es auch auf andere Weise erhalten, so durch Behandeln eines Anilinsalzes mit Chlorkalklösung, mit Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure, mit Kaliumpermanganat, mit Ferridcyankalium, mit Chlor, mit Kupferchlorid u. s. w. Von all' diesen Vorschlägen hat nur der mit Kaliumbichromat industrielle Wichtigkeit erlangt. Das nach diesem Verfahren erhaltene Violett hat zur Base das Mauveïn $C_{27}H_{24}N_4$. Die freie, durch Alkali abgeschiedene Base erscheint als krystallinisches schwarzes Pulver, das sich in Alkohol mit violetter Farbe löst. Als salzsaures Salz bildet es den Anilinpurpur (Violin). Das Mauveïn liefert durch Oxydation mit Bleisuperoxyd und Essigsäure Safranin.

Durch Phenylirung des Rosanilins erhält man auf verschiedene Weise violette Farben, so z. B. erhalten Girard und de Laire ein Violett, genannt *Violet Impérial*, *Bleu de Fayolle*, Reginapurpur, Geranosin durch Einwirkenlassen von Kaliumchromat auf ein Gemenge von Anilinöl und salzsaurem Rosanilin bei 180°. Ein anderes Violett wird nach Nicholson durch Erhitzen von Fuchsin bis auf 200 bis 215° erhalten. Auch beim Erhitzen eines Rosanilinsalzes mit überschüssigem Anilin entstehen, ehe Anilinblau sich bildet, violette Farben, von denen (nach Hofmann) die rothviolette Monophenyl-Rosanilin, die blauviolette Diphenyl-Rosanilin ist; letztere Verbindung geht bei weiterem Erhitzen in Triphenyl-Rosanilin = Anilinblau über. Demnach ist

Rosanilin roth,
Monophenyl-Rosanilin rothviolett,
Diphenyl-Rosanilin blauviolett,
Triphenyl-Rosanilin blau.

Vorstehendes Violett führt den Namen altes Violett oder *Violet nonpareil*.

Durch Alkylirung des Rosanilins mit Methyl oder Aethyl erhält man die sogenannten Neu- oder Jodviolette (Hofmann's Violett, Primula oder Dahlia). Man erhält sie, indem man Fuchsin in geschlossenen Cylindern mit den Jodüren (mitunter auch mit den Bromüren) der Alkoholradikale und etwas Alkohol als Lösungsmittel auf 100 bis 110° C. erhitzt, wobei je nach der Dauer der Einwirkung Monäthyl-Rosanilin, Diäthyl-Rosanilin oder Triäthyl-Rosanilin sich bildet. Die höchst äthylirte Base ist blauviolett, die minder

äthylirten zeigen röthliche Nüancen. Die methylirten und äthylirten Violette haben vor den mit Phenyl substituirten eine grössere Brillanz voraus. In rauchende Schwefelsäure eingetragen, bilden diese Violette Sulfosäuren, die ebenfalls in der Violettfärberei Anwendung finden.

Durch Oxydation des Methylanilins (hauptsächlich Dimethylanilin) stellt man die Methylanilinviolett oder Pariser Violett als salzsaures Salz des Trimethylrosanilins $C_{23}H_{25}N_3$, HCl dar. Das Methylanilin stellt man dar, indem man eine Mischung von salzsaurem Anilin und Methylalkohol in Druckkesseln einer Temperatur von 280 bis 300° aussetzt. Das Produkt der Einwirkung, ein Gemenge von Methyl- und Dimethylanilin, wird mit Aetznatronlauge zerlegt und das sich abscheidende Oel durch Destillation gereinigt. Die Base, hauptsächlich Dimethylanilin $C_6H_5(CH_3)_2N$ wird durch Oxydation entweder mit Kaliumchlorat und Kupfervitriol, oder mit Kupfernitrat und Kochsalz in Violett übergeführt. Das entstehende Violett (Dimethylanilinviolett) fällt um so reiner aus, je weniger Monomethylanilin dem Dimethylanilin beigemengt war. Die Bildung dieser violetten Farbe mittels Kupferchlorid geschieht auf folgende Weise:

$$\underbrace{3C_6H_5 . N(CH_3)_2}_{\text{Dimethylanilin}} + 3O = \underbrace{C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3}_{\text{Dimethylanilinviolett}} + 3H_2O$$

Das Dimethylanilinviolett kommt als salzsaures Salz in grünmetallglänzenden Stücken im Handel vor. Es löst sich in Wasser und Alkohol.

Das Benzylviolett (Benzylmethylanilinviolett, 1872 von Bardy entdeckt) ist tribenzylirtes Rosanilin und wird erhalten durch Einwirkung von Benzylchlorid (C_7H_7Cl) auf Trimethylrosanilin, wobei das Chlor des Benzylchlorids das Austreten des Methyls als Chlormethyl veranlasst:

$$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 3C_7H_7Cl = C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3 + 3CH_3Cl.$$

Es findet sich gleich dem vorstehenden Violett in Form grünmetallisch glänzender Stücke im Handel, ist unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol. Es geht mit ein oder mehreren Molekülen Chlormethyl eine Verbindung ein und wird dadurch in Wasser löslich.

Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik werden zur Herstellung von Methylviolett in 100 Kilogrm. Dimethylanilin 18 und 20 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd bei 20° eingeleitet und nach 24stündigem Stehen fernere 50 Kilogrm. Dimethylanilin und 30 Kilogrm. gepulvertes Chlorzink eingetragen. Dann wird unter beständigem Rühren bei 40 bis 50° Chlorkohlenoxyd bis zur Gewichtszunahme von 20 Kilogrm. eingeleitet und die Reaction durch 6stündiges Erwärmen auf 50° zu Ende geführt. Aus der erhaltenen Farbstoffschmelze wird in bekannter Weise durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf die Farbstoffbase abgeschieden und solche zweckmässig in ihr Sulfat umgewandelt. Aus der heissen Lösung des letzteren kann man durch Zusatz von Kochsalz das schön krystallisirende Chlorhydrat des Methylviolett abscheiden. In derselben Weise verfährt man bei der Darstellung der entsprechenden violetten Farbstoffe aus Diäthylanilin und Methyläthylanilin (vgl. J. 1884. 524; 1885. 512).

A. W. Hofmann (J. 1885. 496) stellt für die Bildung des durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin gebildeten Farbstoffes folgende Gleichungen auf:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + COCl_2 = C_6H_4N(CH_3)_2COCl + HCl.$$
$$C_6H_4N(CH_3)_2COCl + C_6H_5N(CH_3)_2 = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2CO + HCl.$$
$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CO + COCl_2 = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2CCl_2 + CO_2.$$
$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CCl_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 = [C_6H_4N(CH_3)_2]_3CCl + HCl.$$

Safranin. 3. Das Safranin $C_{21}H_{20}N_4$, 1868 von Perkin zuerst dargestellt, ist ein schön rother Theerfarbstoff, der sich als Ersatz für Safflor in der Baumwoll- und Seidenfärberei eingebürgert hat. Es findet sich im Handel als ponceaurothes Pulver oder *en pâte*. Man erhält das Safranin (nach Mène) durch allmähliche Behandlung von hochsiedendem Anilin mit Salpetrigsäure und Arsensäure (S. 806). Das Diazotiren des Gemisches von Anilin und Toluol geschieht in gusseisernen, mit Rührwerken versehenen Cylindern; es bildet sich Amidoazobenzol und die entstehenden Abkömmlinge des Pseudotoluidins. Die beiden erhaltenen Diazoverbindungen des Benzols und To-

luols werden mit toluidinhaltigem Anilin gemengt und dann durch Arsensäure theilweise und endlich durch Kaliumchromat vollständig oxydirt.

$$\underset{\text{Amidoazotoluol}}{C_7H_7NN.C_7H_6NH_2} + \underset{\text{Toluidin}}{C_7H_7NH_2} + O = \underset{\text{Safranin}}{C_{21}H_{22}N_4} + H_2O$$

Es entsteht durch Oxydation von Orthoamidoazotoluol. Witt (1877) erhielt das Safranin als Reactionsprodukt des salzsauren Toluidins auf Amidoazotoluol. R. Bindschedler stellte Safranin durch Oxydiren einer Lösung von 1 Mol. salzsaurem Paradiamidotoluol und 2 Mol. salzsaurem Ortho- oder Paratoluidin mit Kaliumchromat dar. Ersetzt man hierbei das Toluidin durch Anilin, so erhält man ebenfalls Safranin, wahrscheinlich ein dem von Hofmann und Geyger dargestellten homologes (J. 1880. 759).

Das Safranin steht dem Mauveïn sehr nahe, es bildet sich auch (nach Perkin) als Nebenprodukt bei der Darstellung von Mauveïn. Man könnte sich versucht fühlen, das Mauveïn für phenylirtes Safranin zu halten:

$$C_{27}H_{24}N_4 = C_{21}H_{19}(C_6H_5)N_4$$

Anilinblau. 4. Die erste blaue Anilinfarbe[1]) ist das von Ch. Girard und de Laire 1861 erhaltene Rosanilinblau. Es wird durch Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Anilinöl bis zu einer Temperatur von 160 bis 180° erhalten, dabei entwickelt sich Ammoniak und das Produkt der Reaction ist das Rosanilinblau (Triphenylrosanilin):

$$C_{20}H_{19}N_3, ClH + 3C_6H_5.NH_2 = \underbrace{C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3, ClH}_{\text{Rosanilinblau}} + 3NH_3$$

Es führt den Namen Pariserblau oder Bleu de Lyon. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. Nicholson machte 1862 das Rosanilinblau in Wasser löslich und führte es dadurch in lösliches Blau *(Bleu soluble)* oder Alkaliblau über, dass er das Rosanilinblau sulfurirte und das Natron- oder Ammoniaksalz der blauen Sulfonsäure in den Handel brachte. Das Rosanilinblau kommt als salzsaure Verbindung als kupferglänzendes, bläuliches Pulver vor. Je nach dem Reinheitsgrade und der Schönheit des Tones unterschied man früher zwischen direktem Blau *(bleu direct)* und Lichtblau *(bleu lumière)*[2]). Gegenwärtig kommen von dem Rosanilinblau fast nur die Salze der Sulfonsäuren und zwar der Mono- und Disulfonsäure vor, doch sollen auch die Alkalisalze der Trisulfonsäure als Baumwollblau in der letzten Zeit aufgetaucht sein.

Selbstverständlich kann man vorstehendem Blau analoge Farben auch mit Toluidin u. dgl. darstellen.

Diphenylaminblau. In entsprechender Weise wie das Methylanilinviolett aus Dimethylanilin, gewinnt man das sogenannte Diphenylaminblau aus alkylirten Diphenylaminen. Als Oxydationsmittel dienen Kupfernitrat, Kohlensesquichlorid oder Oxalsäure. Die so erhaltenen Farbstoffe werden sulfurirt; die Natriumverbindungen der so dargestellten Sulfosäuren bilden die technischen Diphenylaminblaue. Gewöhnlich stellt man zunächst die Sulfosäuren des Diphenylamins her und oxydirt dann dieselben.

Das Diphenylamin $C_{12}H_{11}N = N(C_6H_5)_2H$ erhält man durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anllin:

$$C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH_2, HCl = N(C_6H_5)_2H + NH_4Cl$$

Nach dem von de Laire, Chapoteau und Ch. Girard (1866) angegebenen Verfahren erhitzt man das Gemisch von Anilin und salzsaurem Anilin in einem emaillirten gusseisernen Druckkessel bei einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären und einer Temperatur von 250° etwa 24 Stunden lang. Von Zeit zu Zeit muss man durch Oeffnen eines Hahnes das in dem Kessel sich ansammelnde Ammoniak entfernen, weil ausserdem die Reaction wieder rückwärts gehen und dadurch die Ausbeute an Diphenylamin verringert werden würde. Auf diese Weise beträgt der Ertrag an Diphenylamin 50 Proc. vom Gewicht des in Arbeit genommenen Anilins. Die dem Druckkessel entnommene Masse wird mit starker Salzsäure behandelt, um das unverändert gebliebene Anilin vom Diphenylamin zu trennen. Zu dem entstandenen salzsauren Diphenylamin und Anilin fügt man das 6 bis 10fache Volumen Wasser, wodurch eine Dissociation des Diphenylaminsalzes in Base und Säure erfolgt. Die frei gewordene Base scheidet sich auf der Oberfläche

1) Vgl. Dingler's polyt. Journal 230 S. 162, 241 u. 342.

2) Vgl. A. Wurtz, Matières colorantes artif. Paris 1876 S. 73.

der Flüssigkeit als eine ölige Schicht aus, die nach dem Erstarren abgenommen, gewaschen, gepresst und destillirt wird. Es bildet eine feste, krystallinische, gelblich weisse Masse, die bei 50 bis 55° schmilzt und gegen 310° überdestillirt. Durch Sulfuriren des Diphenylamins oder der alkylirten Produkte desselben erhält man die Mono- und Disulfosäuren, welche mit Oxydationsmitteln behandelt, direkt in der Färberei und dem Zeugdrucke zur Erzeugung schwarzer und violetter Farben verwendet werden. Zum Zweck der Herstellung von alkylirtem Diphenylamin kann man verschiedene Wege einschlagen, so a) durch Einwirkung von Chlormethyl oder Methylnitrat auf Diphenylamin bei einer Temperatur von unter 100°; b) durch die Einwirkung von Methylanilin auf salzsaures Anilin; c) durch die Einwirkung von Methylalkohol auf wasserfreies salzsaures Diphenylamin; d) durch die Einwirkung der Chlorüre der Alkoholradicale im *status nascens*, d. h. durch Behandeln von Diphenylamin mit einem Gemenge von Salzsäure und Methylalkohol, wobei sich die wichtigste dieser Basen, das Methyldiphenylamin ($(C_6H_5)_2NH + C_2H_3Cl = (C_6H_5)_2CH_3 . N . HCl$) bildet. Letztere Base stellt man dar, indem man 100 Kilogrm. Diphenylamin, 68 Kilogrm. Salzsäure von 1,2 spec. Gew. und 24 Kilogrm. Methylalkohol in einem emaillirten gusseisernen Druckkessel im Oelbade 8 bis 10 Stunden lang bei 200 bis 250° erhitzt und die Masse dann mit heisser Aetznatronlauge zusammenbringt; es scheidet sich rohe Base ab, die durch Destillation gereinigt wird. Sie siedet bei 282 bis 286°; ihre Salze werden durch Wasser zersetzt. Bei 110 bis 120° mit Oxalsäure erhitzt, geht sie in Blau über. In ganz analoger Weise stellt man aus dem Diphenylamin die Basen Aethyl-, Amyl- und Benzyldiphenylamin dar, die sämmtlich durch oxydirende Mittel blaue Farbstoffe liefern.

Zur Darstellung des in Wasser löslichen Diphenylaminblau erhitzt man in einem Druckkessel 1 Th. einer der Sulfosäuren des Diphenylamins mit 2 Th. Oxalsäure bei einer Temperatur, die 130° nicht übersteigt. Nach 18 bis 20stündigem Erhitzen lässt man die Masse erkalten, behandelt sie mit siedendem Wasser, sättigt mit Ammoniak, filtrirt, fällt den Farbstoff durch Schwefelsäure, wäscht ihn mit angesäuertem Wasser und führt ihn endlich mit Ammoniak, Natron oder Kalk in das gewünschte Salz über. Die blaue Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand gepulvert. Für Seide verwendet man das Ammoniaksalz, für Wolle das Natron- und für Baumwolle das Kalksalz.

Coupier's Blau. Die Sulfosäure des Violanilins wird erhalten, indem man zunächst eine Schmelze von Nitrobenzol, Anilin, Salzsäure und Eisenspänen darstellt (genau auf dieselbe Weise wie bei der Darstellung von Fuchsin nach Coupier), das Produkt sulfurirt, durch Verdünnung der schwefelsauren Lösung mit Wasser die Sulfosäure niederschlägt. — Die wasserlöslichen Induline des Handels sind meist Natronsalze von Mono- und Disulfosäuren.

Nach O. N. Witt erhält man Indulin (Nigrosin) am besten durch Erhitzen von Amidaozobenzol mit salzsaurem Anilin:

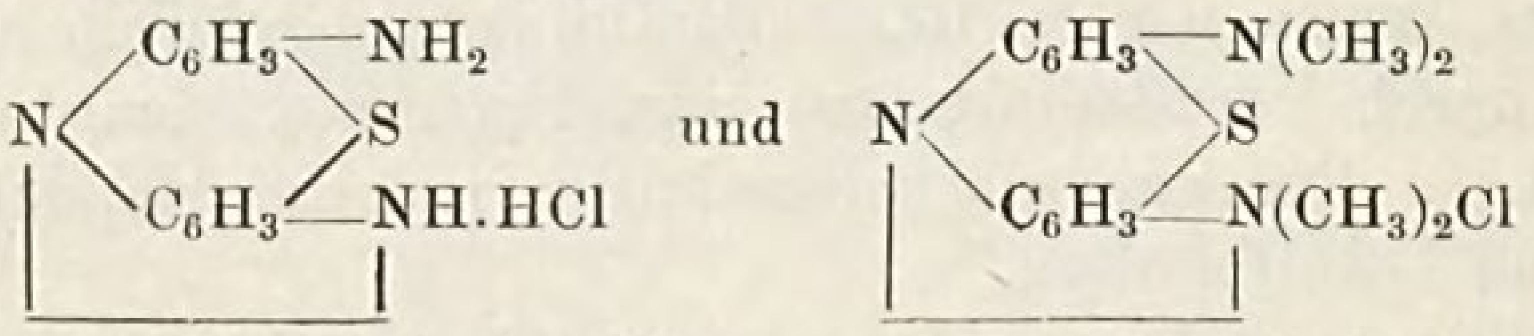
$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 . NH_2} + \underset{\text{Amidoazobenzol}}{C_6H_5 . N . N C_6H_4 . NH_2} = NH_3 + \underset{\text{Indulin}}{C_{18}H_{15}N_3}$$

Das Indulin geht nun in einen werthvolleren Farbstoff über, wenn man es in Gegenwart von Anilin nochmals mit Anilinsalzen behandelt. Zu diesem Zweck erhitzt man in einem emaillirten gusseisernen Kessel 100 Kilogrm. salzsaures Indulin (Azodiphenylblau) mit 45 Kilogrm. salzsaurem Anilin und 200 Kilogrm. Anilin 24 Stunden lang auf 160 bis 170°. Die abgekühlte dickflüssige Schmelze wird mit 500 Liter Alkohol vermischt. Es scheiden sich feine messingfarbene Krystalle des neuen Farbstoffes ab, welche durch Filtration gesammelt, durch Waschen mit Alkohol gereinigt und getrocknet werden. Um die Bildung des Indulins und seine Umwandlung in einer und derselben Operationen zu bewerkstelligen, mischt man in einem emaillirten Kessel 100 Kilogrm. Diazoamidobenzol mit 130 Kilogrm. salzsaurem Anilin und 300 Kilogrm. reinem Anilin, bewirkt die moleculare Umlagerung der Diazoamidoverbindung durch 24stündiges Stehen oder in kürzerer Zeit durch Erwärmen auf 40 bis 50° und erhitzt alsdann während 4 bis 5 Stunden auf 110°. Die Schmelze ist nun tiefviolett und enthält nur noch Spuren von Amidoazobenzol. Es ist vortheilhaft, aber nicht unbedingt nöthig, nun noch 65 Kilogrm. salzsaures Anilin zuzusetzen und dann 24 Stunden lang auf 160 bis 170° zu erhitzen. Das so erhaltene Blau wird dann durch Erhitzen mit 3 Th. Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. auf 110° während 6 Stunden in Sulfosäure

übergeführt und diese in bekannter Weise in das Natriumsalz verwandelt; letzteres bildet das Handelsprodukt. Dieser neue Farbstoff, $C_{36}H_{27}N_5HCl$, Indulin 6 B genannt, welcher aus dem Indulin unter Ammoniakspaltung entstanden ist, unterscheidet sich von dem bekannten Farbstoff durch eine völlige Unlöslichkeit in Alkohol und seinen rein grünblauen, auch bei künstlichem Licht beständigen Ton. — Die Induline zeichnen sich durch Echtheit aus.

Methylenblau. Dieses neue ausgezeichnete schwefelhaltige Blau gehört zur Klasse der von Ch. Lauth 1876 dargestellten Farbstoffe. Sie bilden sich durch Oxydation aromatischer Diamine bei Gegenwart von Schwefel. Man stellt das Methylenblau aus dem Dimethylanilin dar, welches wie alle analog zusammengesetzten Körper mit salpetriger Säure einen Nitrosokörper liefert, welcher durch Reduction in einen Amidokörper übergeht. Nach H. Caro verwandelt man Dimethylanilin durch Natriumnitrit in Nitrosodimethylanilin, reducirt dasselbe durch Schwefelwasserstoff zu Amidodimethylanilin, welches endlich durch Eisenchlorid oxydirt wird. Man kann auch erst oxydiren und dann mit Schwefelwasserstoff behandeln. Aus der prachtvoll blauen Lösung fällt man den Farbstoff mit Kochsalz und Chlorzink. Das Methylenblau zeichnet sich auch durch seinen ausgezeichnet schön blauen, etwas ins Grünliche nüancirenden Ton und seine Aechtheit gegen Seife und Licht aus. Es löst sich leicht in Wasser, färbt Baumwolle direkt ohne Beize und unterscheidet sich von dem Anilinblau dadurch, dass es beim Kochen mit Aetzalkali das an seinem Geruch zu erkennende Dimethylanilin entwickelt. Nach einer Untersuchung von A. Koch (1879) hat die Farbbase, nach der ursprünglichen Vorschrift von Lauth erhalten, die Formel $C_{12}H_{10}N_3S$ oder $C_{24}H_{20}N_6S_2$, nach dem Patent von Caro die Formel $C_{16}H_{18}N_4S$.

A. Bernthsen zeigt, dass dem Lauth'schen Violett und dem Methylenblau die nachstehenden Constitutionsformeln zukommen:



salzsaures Lauth'sches Violett salzsaures Methylenblau

Wie man das Lauth'sche Violett aus dem geschwefelten Diphenylamin durch Nitrirung und Amidirung erhält, so gelangt man auch auf dem umgekehrten Wege, durch Einführung von Schwefel in *p*-Diamidodiphenylamin, zu diesem Farbstoff. Das aus dem Gemisch der rohen Dinitrodiphenylnitrosamine dargestellte *p*-Dinitrodiphenylamin wurde mittels Zinkstaub und Eisessig reducirt, und die erhaltene Diamidobase in freiem Zustand mit Schwefel erhitzt. Aus der Schmelze liess sich durch Ausziehen mit Salzsäure und Oxydation mit Eisenchlorid nach geeigneter Reinigung salzsaures Lauth'sches Violett mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften gewinnen. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$NH(C_6H_4 . NH_2)_2 + S_2 = NH(C_6H_3)_2S(NH_2)_2 + H_2S.$$

Nach Majert (J. 1884. 559) führt man die Behandlung der aromatischen Paradiamine mit Schwefelwasserstoff unter Druck aus.

Anilingrün. 5. Das Anilingrün existirt in verschiedenen Arten, nämlich als Aldehydgrün, als Jodgrün, als Methylanilingrün und als Bittermandelölgrün und Malachitgrün.

Das Aldehydgrün wurde i. J. 1863 von Cherpin durch Behandeln einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von schwefelsaurem Rosanilin mit Aldehyd, wobei man vorsichtig erhitzt, bis die Lösung eine dunkelgrüne Farbe angenommen hat, erhalten. Dann setzt man Natriumthiosulfat hinzu und kocht einige Minuten. Alles Grün bleibt in Lösung und dient so zum Färben der Seide. Das Natriumthiosulfat kann durch Schwefelammon oder durch Schwefelwasserstoff ersetzt werden. Durch ein Gemenge von Kochsalz und Natriumcarbonat kann die grüne Farbe aus der Lösung gefällt werden. Sie wird in einer Mischung von 2 Th. Schwefelsäure und 50 bis 70 Th. Alkohol gelöst. Das Anilingrün hat eine prächtige Farbe, besonders bei Kerzenlicht, wodurch es sich von jedem anderen Grün vortheilhaft unterscheidet. Das

Aldehydgrün hat die Formel $C_{22}H_{27}N_3S_2O$. Es kann möglicherweise entstanden sein durch das Zusammentreten von 1 Mol. Rosanilin, 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Schwefelwasserstoff:

$$C_{20}H_{19}N_3 + C_2H_4O + 2H_2S = C_{22}H_{27}N_3S_2O.$$

Es findet gegenwärtig keine Verwendung mehr.

Die zweite Art Anilingrün ist das 1863 von A. W. Hofmann entdeckte Jodgrün *(vert de nuit)*, welches bei der Fabrikation der durch Methylirung und Aethylirung aus dem Rosanilin gebildeten violetten Farbstoffe (Hofmann's Violett) als Nebenprodukt entsteht. Man erhält es auf folgende Weise: 1 Th. essigsaures Rosanilin, 2 Th. Jodmethyl und 2 Th. Methylalkohol erhitzt man unter hohem Drucke mehrere Stunden lang. Nach beendigtem Erhitzen hat man ein Gemenge violetter und grüner Farbstoffe in Methylalkohol gelöst. Nachdem die flüchtigen Produkte durch Destillation entfernt sind, bringt man das Gemisch der Farbstoffe in eine grosse Menge siedenden Wassers. Das Grün löst sich vollständig, die violetten Farbstoffe bleiben ungelöst. Das Grün wird aus der Lösung durch eine kaltgesättigte Lösung von Pikrinsäure in Wasser gefällt. Das Pikrat des Jodgrüns wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Abdampfen *en pâte* in den Handel gebracht. Im krystallisirten Zustande hat das (pikrinsäurefreie) Jodgrün die Formel $C_{25}H_{31}N_3J_2$, H_2O und ist anzusehen als Trimethylrosanilin-Dimethyldijodür $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 2(CH_3J)$. Es bildet sich durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Hofmann's Violett:

$$\underset{\text{Hofmann's Violett}}{C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3} + 2CH_3J = \underset{\text{Jodgrün}}{C_{25}H_{31}N_3J_2}$$

Beim Eintrocknen des Grüns darf die Temperatur nicht über 50 bis 60° gesteigert werden, da bei höherer Temperatur das Jodgrün sich zersetzt und in Jodviolett und in Jodwasserstoff zerfällt. Mit 1 Mol. H_2O krystallisirt es in cantharidengrünen Prismen, die sich in Alkohol mit blaugrüner Farbe lösen.

Die dritte Art des Anilingrün ist das Methylgrün, das seit 1873 von Bindschedler und Busch in Basel in den Handel gebracht wird. Es zeichnet sich durch prachtollen Ton, Reinheit und vollendete Krystallisation aus. Es ist in Wasser löslich.

Nach H. Appenzeller ist das Methylgrün nach der Formel $C_{25}H_{33}N_3OCl_4Zn$ zusammengesetzt und zu betrachten als das Doppelsalz von Chlorzink mit einem Grün, welches sich von dem Jodgrün nur durch die Ersetzung von Jod durch Chlor unterscheidet. Es ist demnach ein Doppelsalz des Trimethylrosanilin-Dimethylchlorid mit Zinkchlorid $(C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . (CH_3Cl)_2, ZnCl_2$. Und in der That, man kann Jodgrün darstellen, indem man zum Methylviolett 2 Mol. Jodmethyl addirt:

$$\underset{\text{Methylviolett}}{C_{23}H_{25}N_3} + 2(CH_3J) = \underset{\text{Jodgrün}}{C_{25}H_{31}N_3J_2}$$

Wichtig für die Herstellung der grünen Anilinfarben war die Entdeckung Baubigny's, dass bei der Umwandelung des Methylvioletts in Grün das kostspielige Jodmethyl durch das wohlfeile (aber überaus gefährliche) Methylnitrat CH_3NO_3 ersetzt werden kann. Ihren Höhepunkt erreichte jedoch die Fabrikation des Methylgrüns erst, als es Bardy und Monnet gelungen war, das Chlormethyl an die Stelle des Methylnitrates treten zu lassen. Letzteres aus Rosanilin und Chlormethyl, bez. aus Methylviolett und Chlormethyl (z. B. nach dem Verfahren von Vincent aus der Schlempe von der Fabrikation des Rübenmelasse-Spiritus gewonnen) erhaltene Methylgrün war bis vor kurzem der einzige grüne Anilinfarbstoff, welcher ungeachtet mancher Mängel, besonders seiner Unbeständigkeit gegen höhere Temperatur, in grossen Mengen hergestellt wurde. Ein von Poirrier, Bardy und Lauth aus Dibenzylanilin durch Oxydation erhaltenes Grün, Benzylgrün oder Pariser Grün konnte, weil es nur alkohollöslich war und keine genügende Ausbeute gab, sich nicht behaupten.

Seit 1878 kommt ein von O. Döbner bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin erhaltener schöner grüner Farbstoff unter dem Namen Malachitgrün im Handel vor. Zu 2 Mol. Dimethylanilin, welches etwa mit der Hälfte seines Gewichtes mit Chlorzink gemischt ist, setzt man allmählich unter gelindem Erwärmen

1 Mol. Benzotrichlorid zu. Nach Beendigung der Reaction befreit man die tiefgrüne Masse durch Behandeln mit Wasserdampf von den nicht in Reaction getretenen Stoffen. Der so gebildete grüne Farbstoff ist das Zinkdoppelsalz der Farbbase $C_{23}H_{24}N_2$, welches sich in Wasser und Alkohol mit tief grüner Farbe löst und gegenüber dem Methylgrün den Vorzug billigeren Preises, grösserer Aechtheit und Beständigkeit gegen hohe Temperatur, Seife und Säuren hat (J. 1880. 752 u. 761; 1882. 543).

Im Uebrigen wird das Malachitgrün in der Seiden-, Woll- und Baumwollfärberei genau so wie das Methylgrün verwendet. Die Bildung des Benzotrichlorids erfolgt durch die Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol:

$$C_6H_5.CH_3 + 3Cl_2 = C_6H_5.CCl_3 + 3HCl$$

und die der Farbbase bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2C_8H_{11}N = C_{23}H_{24}N_2 + 3HCl$$

Von der Badischen Anilin- und Sodafabrik werden zur Herstellung des Malachitgrün gleiche Theile Dimethylamidobenzophenon und Phosphorchlorür auf 60 bis 70° erwärmt, bis die dickflüssige, tief grünlich gelbe Lösung des Zwischenproduktes entstanden ist. Dann wird die doppelte Gewichtsmenge Dimethylanilin zugesetzt und die sich sofort grün färbende Masse bis zur Bildung einer festen kupferglänzenden Schmelze auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbstoffbase wird dann vom überschüssigen Dimethylanilin durch Destillation mit Wasserdampf getrennt, in ihr neutrales Chlorhydrat übergeführt und die Lösung des letzteren durch Kochsalz und Chlorzink gefällt. Der Farbstoff zeigt das Verhalten des Malachitgrün. Aus dem Diäthylketon und Diäthylanilin wird in derselben Weise ein gelblich grüner Farbstoff von den Eigenschaften des Brillantgrün erhalten. Aehnlich sind die Farbstoffverbindungen mit den tertiären Isobutyl- und Amylderivaten des Anilins (J. 1884. 527).

Das von O. Fischer erhaltene Bittermandelölgrün entsteht, indem man Bittermandelöl und Dimethylanilin in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels wie Chlorzink zusammenbringt, wobei sich eine Leukobase von der Formel $C_{23}H_{26}N_2$ bildet, welches nach seiner Entstehungsweise als Tetramethyldiamidotriphenylmethan zu betrachten ist. Durch oxydirende Mittel wie Eisenchlorid, Kaliumpermanganat, Kaliumchromat, Braunstein und Schwefelsäure wird dieser Farbstoff unter Abspaltung von H_2 in Bittermandelölgrün (Malachitgrün, Solidgrün, Victoriagrün) übergeführt. Die Salze der farblosen Farbbase, wie $C_{23}H_{24}N_2, 2HCl$ sind schön grün gefärbt. Der technische Farbstoff ist wie erwähnt das Zinkchlorid-Doppelsalz $3(C_{23}H_{24}N_2.HCl) 2ZnCl_2.2H_2O$ [1]).

Unter dem Namen Helvetiagrün kommt von Basel das Salz einer Sulfosäure des Bittermandelölgrüns in den Handel, welches erhalten wird, indem man das Tetramethyldiamidotriphenylmethan $C_{23}H_{26}N_2$ sulfurirt, die erhaltene Sulfosäure der Leukobase oxydirt und dann aus der nun erzielten oxydirten Sulfosäure das Ammoniak- oder Natriumsalz darstellt. Von Berlin kommt als grüner wasserlöslicher Farbstoff das Calciumsalz der Sulfosäure der Base $C_{23}H_{24}N_2$ vor. Die Sulfosäure selbst ist das *Vert acide* von Poirrier, welches direkt zum Grünfärben Anwendung findet. Das sogenannte Aethylgrün entsteht durch Einwirkung von Bittermandelöl auf Aethylanilin und Oxydation der hierbei entstehenden Leukobase.

Anilingelb. 6. Anilingelb und Anilinorange. Bei der Darstellung von rothen Farben aus Anilinöl entsteht neben Rosanilin stets ein harzähnlicher Stoff, aus welchem Nicholson einen prächtigen gelben Farbstoff, das Anilingelb, Anilinorange oder salzsaure Chrysanilin isolirte, welches Wolle und Seide schön gelb färbt. Das Chrysanilin ist eine Base und hat die Formel $C_{20}H_{17}N_3$. Das interessanteste Salz derselben ist das Nitrat, welches unlöslich ist in Wasser. Die Darstellung des Chrysanilingelbs ist einfach. Der Rückstand von der Bereitung des Rosanilins wird mit Wasserdämpfen behandelt; sobald sich eine gewisse Menge von Base gelöst hat, fällt

1) Vgl. J. 1880. 751; 1881. 426; 1883. 558; 1884. 536.

man das Chrysanilin mittels Salpetersäure. H. Schiff erhielt Anilingelb durch Einwirkenlassen von Antimonsäure- oder Zinnsäurehydrat auf Anilin, M. Vogel durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Rosanilin. Letzteres Anilingelb (Zinalin) ist Monoamidoazobenzol $C_{12}H_{11}N_3$. Auf ähnliche Weise scheint auch das Giselagelb dargestellt zu werden.

Zur Herstellung des neuen Farbstoffes Flavanilin, welcher sich durch eine besonders auf der Seidenfaser schön hervortretende moosgrüne Fluorescenz auszeichnet, erhitzt man nach O. Fischer Acetanilid mit Chlorzink auf 250 bis 270°, kocht die Schmelze mit Salzsäure aus und scheidet den Farbstoff aus der Lösung durch Aussalzen unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron ab. Der durch Umkrystallisiren gereinigte Farbstoff besteht aus den einfachsauren Salzen einer starken zweisäurigen Base, welche auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali aus der verdünnten wässerigen Lösung der Salze zuerst als milchiger Niederschlag abgeschieden wird. Nach kurzer Zeit bilden sich in der Flüssigkeit lange farblose Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol löslich sind. Aus Benzol umkrystallisirt bildet die Base 25 Millim. lange, weisse Prismen, welche bei 97° schmelzen. Die Bildung des Flavanilins aus Acetanilid lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken: $2C_8H_9NO = C_{16}H_{14}N_2 + 2H_2O$.

Erhitzt man Flavanilin in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl auf 110°, so scheiden sich rothe Nadeln von jodwasserstoffsaurem Monäthylflavanilin, $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5)HJ$ ab. Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit Ammoniak, so wird das Aethylflavanilin als farblose, harzige Masse abgeschieden. Die Salze dieser Base haben einen mehr rothen Ton als Flavanilin und färben Seide orange. — Wird Flavanilin mit überschüssigem Anilin und etwas Benzoësäure auf 170° erhitzt, so entsteht Phenylflavanilin, welches schön krystallisirt, jedoch ebenfalls nur gelbgefärbte Salze bildet (vgl. J. 1882. 539; 1883. 547).

Das Phosphin ist, wie es scheint, ein Gemisch eines Chrysanilinsalzes mit einem Chrysotoluidinsalze. Das von R. Gnehm in Zürich entdeckte Hexanitrodiphenylamin $(C_6H_2)_2H(NO_2)_6N$ kommt als Ammoniaksalz unter dem Namen Aurantia in den Handel; es löst sich in Wasser und färbt Seide und Wolle prachtvoll gelb. Aehnlich der Aurantia ist das von E. Dollfuss zum Orangefärben in Vorschlag gebrachte pikraminsaure Ammoniak. Das Chrysoïdin (1876 von O. Witt und Caro entdeckt) ist die salzsaure Verbindung (ein Diazokörper) der Base $C_{12}H_{12}N_4$, die sich als Diamidoazobenzol herausgestellt hat; es ist ein sehr beliebter goldgelber Farbstoff[1]). Andere gelb, orange bis braun gefärbte Azofarben sind die von O. Witt (1878) entdeckten Tropaeoline. Dieselben leisten als Natrium- und Kaliumsalze der Sulfosäuren hydroxylirter und amidirter Azokörper dem Färber vortreffliche Dienste. Durch Behandeln von Resorcin mit Paradiazobenzolsulfosäure erhält man einen goldgelben Farbstoff, Tropaeolin O; durch eine ähnliche Reaction erhält man von Phenol aus die Monoxyazobenzolsulfosäure, deren Natriumsalz als Tropaeolin Y im Handel sich findet. Das Tropaeolin OOO Nr. 1 ist die Natriumverbindung der Oxy-α-Naphtylsulfosäure, Tropaeolin OOO Nr. 2 der Oxy-β-Naphtylazophenylsulfosäure. Durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Diphenylamin wird das Tropaeolin OO erhalten. Fast alle Tropaeoline sind hauptsächlich nur zur Färbung von Seide und Wolle geeignet.

Als Auramine bringt die Badische Anilin- und Sodafabrik eine neue Reihe wichtiger Farbstoffe in den Handel. Die einfachsten Glieder dieser Reihe sind rein gelbe Farbstoffe, welche aus den tetraalkylirten Diamidobenzophenonen bezieh. deren Halogenabkömmlingen durch Einwirkung von Ammoniak auf den Methanrest entstehen. Aus diesen Farbstoffen lassen sich Phenyl-, Tolyl-, Naphthyl-Auramine u. a. von rötherem oder braunerem Ton durch Erhitzen mit Anilin, dessen Homologen und im

1) Das von Martius entdeckte Phenylenbraun ist gleichfalls amidirtes Azobenzol und zwar Triamidoazobenzol, so dass folgende drei Verbindungen des Azobenzols tinctorialen Zwecken dienen:

Anilingelb von M. Vogel	$C_{12}H_{11}N_3 = C_{12}H_9(NH_2)N_2$
Chrysoïdin	$C_{12}H_{12}N_4 = C_{12}H_8(NH_2)_2N_2$
Phenylenbraun	$C_{12}H_{13}N_5 = C_{12}H_7(NH_2)_3N_2$

Benzolkern substituirten Derivaten, Naphtylamin u. s. w. unter Ammoniakaustritt darstellen. Dieselben substituirten Auramine erhält man ferner ganz allgemein durch unmittelbare Einwirkung der betreffenden Amine auf die genannten Ketonbasen bezieh. deren Halogenabkömmlingen. Bei Anwendung von Tetramethyldiamidobenzophenon und Tetraäthyldiamidobenzophenon wurden praktisch verwerthbare Erfolge bis jetzt erhalten mit Ammoniak, Anilin, Para- und Orthotoluidin, Metaxylidin und -Phenylendiamin, Cumidin, α- und β Naphtylamin.

Freies Ammoniak wirkt nicht auf die Ketonbasen, leicht aber auf deren Halogenabkömmlinge ein. Wird z. B. das durch Behandlung von Tetramethyldiamidobenzophenon [1]) mit Phosphorchlorür in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels erzeugte Produkt unter guter Abkühlung mit concentrirtem Ammoniak vermischt, so tritt sofort Gelbfärbung ein und nach einiger Zeit scheidet sich das Auramin in krystallinischer Form ab. Vortheilhafter ist die unmittelbare Einwirkung der Ketonbasen, welche sich durch Erhitzen mit Salmiak, essigsaurem, weinsaurem, benzoësaurem Ammonium oder Rhodanammonium, namentlich unter Mithilfe von Chlorzink oder ähnlichen Wasser entziehenden Mitteln leicht in Auramine überführen lassen. — In einen mit Oel- oder Luftbad versehenen, auf ungefähr 200^0 vorgeheizten emaillirten Kessel wird z. B. eine innige Mischung von 25 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon, 25 Kilogrm. Salmiak und 25 Kilogrm. Chlorzink eingetragen. Allmählich schmilzt die Mischung zusammen und färbt sich tief gelb. Um das Zusammenschmelzen der Masse zu befördern, wird dieselbe von Zeit zu Zeit kräftig durchgerührt. Bei einer Temperatur im Innern der Schmelze von etwa 150 bis 160^0 beendigt sich die Farbstoffbildung in 3 bis 5 Stunden. Man erkennt das Ende der Einwirkung daran, dass sich eine Probe des Schmelzproduktes nahezu vollständig in heissem Wasser löst. Die nach dem Erkalten feste Masse wird dann zerkleinert und zunächst mit kaltem, schwach Salzsäure haltigem Wasser bis zur Entfernung der Hauptmenge des überschüssigen Salmiak und Chlorzinkes behandelt. Man erschöpft den Rückstand sodann mit heissem Wasser und fällt die von etwa unangegriffener Ketonbase filtrirten Auszüge mit Chlornatrium. Der krystallinische Niederschlag kann durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig gereinigt werden. Der Farbstoff ist das Chlorhydrat einer farblosen Base, welche mit Säuren stark gelb gefärbte, meist gut krystallisirende Salze bildet. Verhältnissmässig leicht löslich in Wasser sind: das Chlorhydrat, Sulfat und Acetat; schwerer löslich die Chlorzinkdoppelverbindung und schwer oder kaum löslich in der Kälte das jodwasserstoffsaure und rhodanwasserstoffsaure Salz. Die Lösungen in Wasser und Alkohol besitzen keine Fluorescenz. Auf Zusatz von Mineralsäuren zu denselben zeigt sich anfangs keine Veränderung; beim längeren Stehen in der Kälte und schnell beim Erhitzen tritt indessen Entfärbung ein unter Rückbildung der Ketonbase und Abspaltung von Ammoniak. Durch alkalische Reductionsmittel, z. B. Natriumamalgam, wird die alkoholische Lösung in der Kälte langsam entfärbt. Auf Wasserzusatz scheidet sich ein farbloses krystallinisches Reductionsprodukt aus, dessen kaum gefärbte essigsaure Lösung beim Erwärmen sofort eine tiefblaue Farbe annimmt. Dieser Vorgang beruht auf Spaltung des Reductionsproduktes in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzhydrol. Beim Erhitzen des Auramins mit Anilin bis zum Sieden des letzteren färbt sich die Mischung unter Ammoniakentwickelung orangeroth und enthält dann das orangegelb färbende Phenylauramin (J. 1884. 532).

Anilinschwarz und Anilinbraun. 7. Anilinschwarz (Jetolin) ist ein dunkles Anilingrün. Das aus Anilin entstehende Schwarz ist fast durchweg auf der Gespinnstfaser und

1) Tetramethyldiamidobenzophenon $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ erhält man durch Sättigen von Dimethylanilin mit $COCl_2$.

zwar weit mehr auf dem Wege des Druckes, als durch eigentliches Färben hervorgebracht worden. Ein schwarzes Farbmaterial, das im Handel zu haben und zum Färben und im Zeugdruck anzuwenden wäre, giebt es von einigen misslungenen Präparaten abgesehen, nicht. Aus diesem Grunde mischen sich in die Beschreibung seiner Darstellung Einflüsse aus der Färberei und dem Zeugdruck und seine Constitution ist noch nicht endgültig bekannt. Es entsteht durch langsame Oxydation von Anilin. Der Process der Anilinschwarzbildung, gleichviel auf welche Weise ausgeführt, geht, wie es scheint, nach folgendem Schema vor sich

$$\underset{\text{Anilin}}{nC_6H_5 . NH_2} = \underset{\text{Anilinschwarz}}{n(C_6H_5N)} + nH_2$$

Nach R. Kayser kommt dem Anilinschwarz die Formel $C_{12}H_{10}N_2$, nach Goppelsröder die Formel $C_{24}H_{20}N_4$, nach Nietzki die Formel $C_{30}H_{25}N_5$, nach Liechti die Formel $C_{18}H_{15}N_3 . HCl$ zu [1]).

Die Bildung des Anilinschwarz durch die Einwirkung oxydirender Mittel auf Anilinöl wurde von Fritzsche bereits i. J. 1843 wahrgenommen. Als Oxydationsmittel des Anilins zur Hervorrufung von Anilinschwarz verwendet man Kaliumchlorat und Kupferchlorid, Ferricyanammonium, Kaliumchromat und in neuerer Zeit hauptsächlich Ammonvanadat. 1 Th. Vanadinpräparat vermag 1000 Th. salzsaures Anilin bei Vorhandensein der erforderlichen Menge von Kaliumchlorat in Schwarz überzuführen. Die Anwendung des Anilinschwarz beschränkt sich fast ausschliesslich auf Zeugdruck und Baumwollfärberei. Für die Wollfärberei wäre es erforderlich, es nach Art der Indigkörper in lösliche Form zu bringen, was bis heute noch nicht gelungen ist. — Seit einigen Jahren wendet man Anilinschwarz als Zeichentinte auf Wäsche unter dem Namen Jetolin an.

8. Ein Anilinbraun (Havannabraun) stellt man nach de Laire durch Erhitzen eines Gemenges von Anilinviolett oder Anilinblau mit salzsaurem Anilin bis auf 240° dar, bis die Farbe der Mischung in Braun übergeht. Das so erhaltene Braun ist in Wasser, Alkohol und Säuren löslich und kann unmittelbar zum Färben benutzt werden. Nicht selten ist das, was der Färber unter dem Namen Anilinbraun erhält, zu hoch erhitzte (verbrannte) Fuchsinschmelze. Ein anderes Anilinbraun (Bismarckbraun) gewinnt man durch Schmelzen von salzsaurem Rosanilin mit salzsaurem Anilin. Die anfänglich rothviolette Masse geht plötzlich in Braun über. Sobald sich Dämpfe entwickeln und an den kalten Stellen des Apparats sich condensiren und ein eigenthümlicher Geruch nach Schwefelallyl wahrzunehmen ist, betrachtet man die Reaction als beendigt. Dieses Braun gibt schöne Nüancen auf Seide, besonders aber färbt es Leder und Häute direkt ohne Mordant.

Das Phenylendiaminbraun (Phenylenbraun), von Martius entdeckt, ist ein bereits erwähntes amidirtes Azobenzol und zwar Triamidazobenzol $C_{12}H_{13}N_5 = C_{12}H_7(NH_2)_3N_2$. Zum Zweck der Darstellung des Phenylenbrauns wird Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure amidirt und der entstehende Körper mit einer neutralen Lösung von Natriumnitrit in den braunen Farbstoff übergeführt, dessen wässerige Lösung Wolle und Seide direkt färbt.

Aus den Rückständen von der Fabrikation des Rosanilins stellt man die unter den Namen Georgine, Orseilline und Wienerbraun angewendeten Farben dar. Ein von Stuttgart unter dem Namen Cannelle in den Handel gebrachter brauner Anilinfarbstoff soll im Wesentlichen aus den sauren Salzen des Chrysotoluidins $C_{21}H_{21}N_3$ bestehen, welches aus dem Toluidin nach folgender Gleichung sich bildet:

$$\underset{\text{Toluidin}}{3C_7H_9N} - 3H_2 = \underset{\text{Chrysotoluidin}}{C_{21}H_{21}N_3}$$

II. Phenolfarben.

Farbstoffe aus Phenol.

Aus den bei 150 bis 200° übergehenden Antheilen des schweren Kohlentheeröls erhält man das Phenol, $C_6H_5 . OH$, (Carbolsäure). Es bildet eine farblose krystallinische Masse, welche bei 40 bis 41° schmilzt und bei 182° siedet. Das Phenol löst sich in 15 Th. Wasser, in jedem Verhältnisse in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt und durch Bromwasser weiss (als Tribrom-

1) J. 1876. 970 u. 977; 1877. 994; 1878. 1059; 1880. 785; 1881. 874; 1882. 968; 1884. 545.

phenol) gefällt[1]). Das rohe Phenol findet unter dem Namen Carbolsäure ausser als Conservationsmittel (von Bauholz und Eisenbahnschwellen) auch als Antisepticum z. B. zum Einbalsamiren, in der Pergament- und Darmsaitenfabrikation, in den Leimfabriken, in der Gerberei, Unschlittbereitung und als Desinfectionsmittel für Aborte, Schlachthäuser, Ställe, Käfige und zum Räuchern von Krankenzimmern und Schiffsräumen u. dgl., sowie zur synthetischen Darstellung der Salicylsäure Anwendung. Von den vom Phenol abstammenden Farbstoffen sind, wenn man von den in neuerer Zeit dargestellten Diazofarben absieht, die wichtigeren folgende:

Pikrinsäure. 1. Die Pikrinsäure (Trinitrophenol, Trinitromonoxybenzol) $C_6H_3(NO_2)_3O$ oder $C_6H_2(NO_2)_3OH$, durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol oder besser noch durch Behandeln von krystallisirtem phenolsulfonsaurem Natrium mit Salpetersäure erhalten (J. 1878. 1077), krystallisirt in gelben Blättchen, die sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löst. Sie schmilzt bei 122° und verpufft beim raschen Erhitzen. Sie findet besonders zum Gelbfärben und in Form von Pikrat mit Anilingrün (Jodgrün), mit Indig oder Berlinerblau zum Grünfärben der Seide und Wolle Anwendung[2]).

In Frankreich stellt man jährlich gegen 100 Tonnen Pikrinsäure dar, die indessen nicht nur zum Färben, sondern auch in namhafter Menge zur Bereitung des Pikratpulvers Verwendung findet. Von der mit Pikrinsäure homologen Trinitrokresylsäure (Trinitrokresol) kommt das Ammoniaksalz unter dem Namen Victoriaorange, Goldgelb oder *Jaune anglais* im Handel vor, welches indessen nach den Untersuchungen von H. Wichelhaus und C. Martius (1869) fast durchweg Binitrokresolsalz ist. Es erscheint als ein rothes bei 109 bis 110° schmelzendes Pulver, welches in Wasser sich löst und in der Gelbfärberei Anwendung findet. Es enthält, wie es scheint, fast stets neben der Trinitrokresylsäure auch Binitrokresylsäure, welche letztere durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Toluidin erhalten werden kann. Pikrinsäure gibt beim Behandeln mit Cyankalium die Phenyl- oder Isopurpursäure ($C_8H_5N_5O_6$), Trinitrokresylsäure die Kresylpurpursäure, $C_9H_7N_5O_6$, deren Kalium- und Ammonsalze das Granatbraun bilden.

Phénicienne. 2. Die Phénicienne oder das Phenylbraun ist ein 1865 von Roth dargestellter und in der Seiden- und Wollfärberei angewendeter Farbstoff, welcher durch die Einwirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Phenol sich bildet. Das Phenylbraun ist ein amorphes Pulver, das ein Gemenge aus zwei Farbstoffen, einem gelben (nach Bolley Dinitrophenol $C_6H_4(NO_2)_2O$) und einem schwarzbraunen, den Humuskörpern sich anreihenden, sein soll.

Granatbraun. 3. Das Grénat soluble oder Granatbraun, welches von J. Casthelaz in Paris als Ersatzmittel der Orseille in die Färberei eingeführt wurde, ist nichts anderes als das vor längerer Zeit von H. Hlasiwetz in Wien entdeckte isopurpursaure (oder pikrocyaminsaure) Kalium (oder richtiger ein Gemenge von isopurpursaurem und kresylpurpursaurem Kalium), welches bei der Einwirkung von Cyankalium auf eine Lösung von Pikrinsäure auf folgende Weise sich bildet:

$$C_6H_3(NO_2)_3O + 3KCN + 2H_2O = C_8H_4KN_5O_6 + NH_3 + K_2CO_3$$

Da das Granatbraun bei schwacher Reibung schon mit grösster Heftigkeit explodirt, so kommt es in Teigform *(en pâte)* in den Handel. Zur Verhütung des Austrocknens des Teiges ist derselbe mit etwas Glycerin versetzt.

Corallin. 4. Das Corallin (Aurin, Jerichoroth, Paeonin, Phenylroth) ist ein scharlachrother Farbstoff, der in eine Anzahl meist roth gefärbter, zum Theil krystallisirbarer Verbindungen zerlegt werden kann. Das Corallin löst sich in kaltem Wasser nur wenig, leicht dagegen in alkalisch gemachtem Wasser, in Alkohol und in Phenol, Chloroform und Benzol lösen nur geringe Mengen, in Schwefelkohlenstoff ist das Corallin

1) Vgl. J. 1881. 412 u. 975; 1882. 519; 1883. 512; 1884. 493 u. 503; 1885. 465 u. 471.

2) Es ist wiederholt vorgekommen, dass anstatt der reinen (nicht explosionsfähigen) Pikrinsäure die Natriumverbindung derselben (von Elberfeld aus) unter dem Namen Pikrinsäure und Anilingelb in den Handel gebracht worden ist und durch seine explodirenden Eigenschaften zu grossen Unglücksfällen Veranlassung gegeben hat.

unlöslich. Aus der fuchsinrothen Lösung in Alkalien wird es durch Salzsäure wieder gefällt[1]).

Nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über das Corallin und deren Beziehungen zu der von Runge entdeckten Rosolsäure, lässt sich annehmen, dass die Rosolsäuren völlig den Rosanilinen entsprechen, indem sie an Stelle der Amidogruppen Hydroxyle enthalten. Die von dem Triphenylmethan abstammenden, dem Pararosanilin entsprechenden Stoffe nennt man Aurin, die von dem Diphenylmethanen $C_{20}H_{18}$ abstammenden, den Rosanilinen entsprechend, bezeichnet man als Rosolsäuren. Sie entstehen aus den Rosanilinen durch Ueberführung derselben in die Diazoverbindungen und Kochen mit Wasser. Umgekehrt wird das Aurin durch Erhitzen mit Ammoniak in Pararosanilin verwandelt, als Zwischenprodukt bildet sich hierbei das Paeonin (oder rothe Corallin). Eine andere Entstehungsweise besteht in der Einwirkung von Oxalsäure auf Phenol, wobei das bindende C-atom von der Oxalsäure herrührt. Bei Verwendung eines Gemisches von Phenol mit Kreosolen wird dagegen durch direkte Oxydation Rosolsäure gebildet, in ähnlicher Weise wie Anilin und Toluidin Rosanilin geben. Die meisten der vorhandenen Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften beziehen sich meist auf ein Gemenge von Aurin $C_{19}H_{14}O_3$ mit Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$.

Das Aurin oder gelbe Corallin $C_{19}H_{14}O_3$ wird durch Erhitzen von 1. Th. Phenol mit 0,5 Th. Schwefelsäure von 66° B. und 0,6 bis 0,7 Th. Oxalsäure auf 120 bis 130° dargestellt. Die Ausbeute beträgt 60 bis 70 Proc. Auch durch Erhitzen einer Mischung von 1 Mol. Phenol, 2 Mol. Kresol, 3 Mol. Schwefelsäure und gepulverter Arsensäure bis auf 120° lässt sich Aurin darstellen. Beim Extrahiren mit Wasser bleibt das Aurin als metallgrüne harzähnliche Masse zurück, die ein gelbrothes Pulver gibt. Es enthält ausser dem Aurin noch eine Anzahl anderer Körper, die insbesondere von Zulkowsky untersucht worden sind.

Zu den Aurinen gehört auch das 1830 von Reichenbach aus dem Buchenholztheer isolirte Pittakall, welches nach neueren Untersuchungen aus dunkelblaugefärbten der orangegelben Eupittonsäure (Eupitton) $C_{25}H_{26}O_9$ besteht. Nach A. W. Hofmann ist diese Säure, die man auch synthetisch darstellen kann, ein Aurin, in welchem 6 Oxymethylgruppen eingefügt sind: $C_{25}H_{26}O_9 = C_{19}H_8(O . CH_3)_6O_3$.

Das vor einigen Jahren unter dem Namen Coquelicot (dem französischen Namen des Klatschmohnes, *Papaver Rhoëas*) aufgetauchte Phenolroth ist, wie es scheint, nur eine Abart des Corallins.

Azulin. 5. Azulin (Phenylblau, Rosolblau). Erhitzt man Corallin mit Anilinöl, so erhält man nach J. Persoz und Guinon-Marnas einen blauen Farbstoff, welcher den Namen Azulin (Azurin) erhielt. Es bildet den Uebergang zum Triphenylpararosanilin (in analoger Weise wie das Paeonin das Zwischenprodukt zwischen Aurin und Pararosanilin bildet).

III. Naphtalinfarben.

Naphtalin. Das Naphtalin $C_{10}H_8$ [2]) ward 1820 von Garden im Steinkohlentheer entdeckt und später von Faraday, Laurent u. A. näher untersucht.

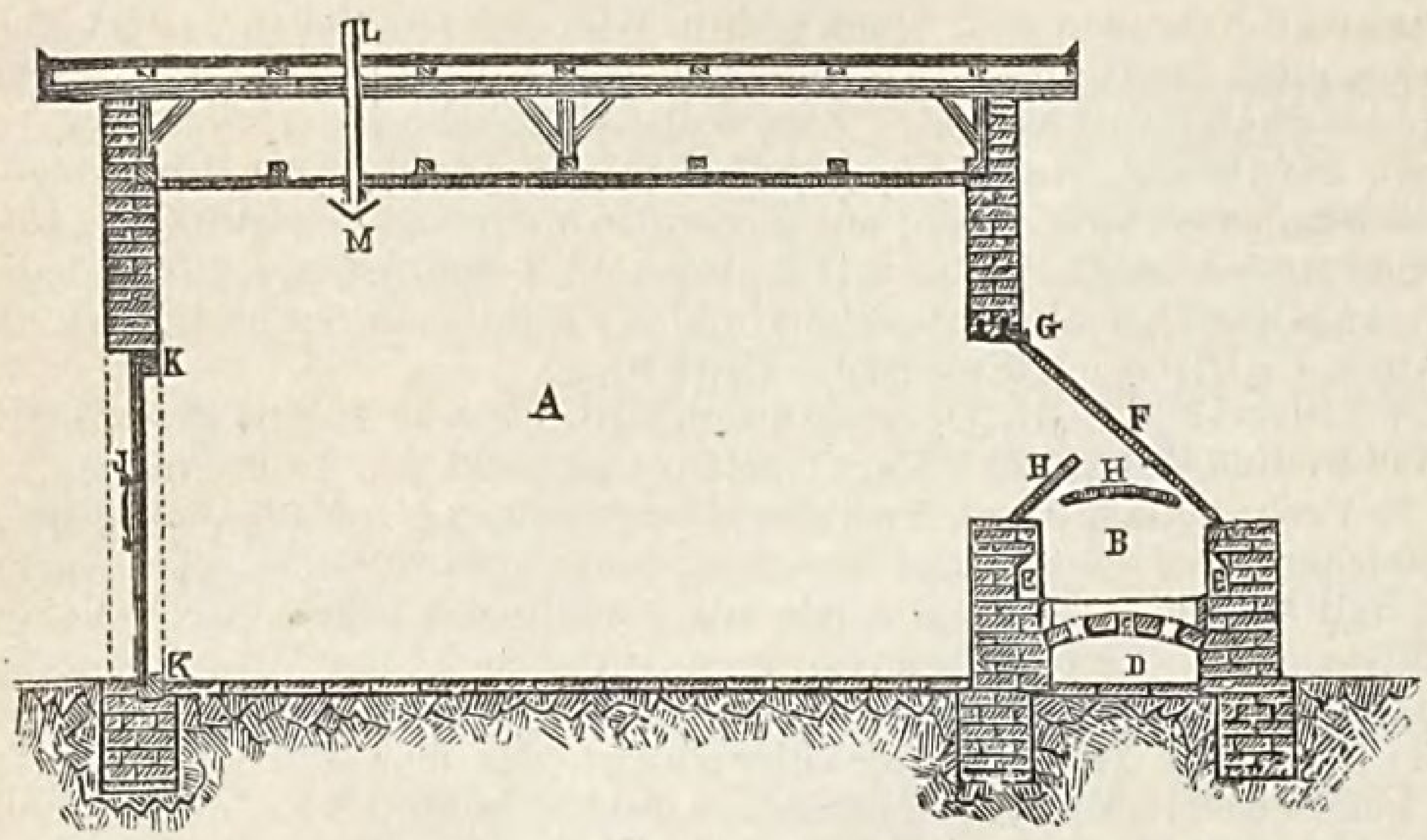
Zur Gewinnung von Naphtalin aus dem bei der Theerdestillation erhaltenen Rohnaphtalin dient die etwa 5 Meter lange und 3 Meter breite Sublimationskammer *A* (Fig. 347 S. 822). Die schmiedeiserne 3 Meter lange, 1 Meter breite Pfanne *B* wird über das Gittergewölbe *C* so eingemauert, dass die Feuergase aus dem Heizraume durch *D*, unterhalb des Gittergewölbes, nach rückwärts streichen, dort in die um die Sublimationspfanne *B* herumführenden Füchse *E* aufsteigen, um sodann durch die Esse zu entweichen. Die um ihre Achse *G* drehbare Thür *F* braucht während des Sublimirens nur mit Lehm verkittet zu werden. Zwei oberhalb der Pfanne angebrachte, mit Eisenblech beschlagene Holzdeckel *H* ruhen auf Eisenspangen, welche in den beiden, die Thür *F* abschliessenden Seitenmauern befestigt sind. Wie bei der Destillation die Dephlegmatoren, wirken hier diese beiden Deckel, indem sich die von den Naphtalindämpfen mitgerissenen Dämpfe der schwerer siedenden Theeröle an den Flächen condensiren und in die Pfanne

1) Vergl. J. 1877. 907; 1878. 1064; 1879. 1043; 1880. 768; 1884. 553.

2) Vergl. M. Ballo, Das Naphtalin und seine Derivate in Beziehung auf Technik und Wissenschaft. Braunschweig 1870; F. Reverdin und F. Nölting, Die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge, Genf 1880; J. 1878. 1087; 1884. 490; 1885. 465.

zurückfliessen. Die gleichfalls mit Eisenblech beschlagene Holzthür J kann beim Ausräumen des Naphtalins aus der Kammer ausgehoben werden. An dem eisernen 8 Centim. starken Luftrohr L, hängt die Schale M, welche zum Auffangen des sich im Luftrohre condensirenden Wassers dient. — Die Pfanne wird mit Rohnaphtalin gefüllt und etwa 3 bis 4 Proc. Kalkhydrat zugesetzt, sodann werden die Thüren mit Lehm verdichtet und in der Feuerung vorerst ein starkes, sobald aber die Sublimation begonnen hat, nur ein ganz schwaches, gleichmässiges Feuer unterhalten. In der Thür F bringt man ein kleines Loch so an, dass man mit einem Eisenstabe stets die Höhe und die Qualität des noch in der Pfanne befindlichen Naphtalins prüfen kann. Das Loch wird selbstverständlich durch einen Kork verschlossen gehalten. In 2,5 bis 3 Tagen wird, wenn man nur Tags über geheizt hat, die Pfanne bis auf 6 bis 8 Centim. leer sein. Nun prüft man öfter mit dem Eisenstabe und wenn man merkt, dass das Naphtalin auf dem Eisen nicht mehr ganz erstarrt, wird das Heizen unterbrochen, weil sich in der Pfanne nur noch schwere Theeröle befinden. Die Pfanne wird sodann vom Rückstande entleert, frisch gefüllt und wieder weiter sublimirt. Hat man 2 bis 3 Pfannen abgetrieben, so wird auch das sublimirte Naphtalin aus der Kammer geräumt. Das einfach sublimirte Naphtalin wird in einem offenen gusseisernen Kessel, welcher mit einem Ablaufrohre versehen ist, geschmolzen und mit 20-proc. Lauge von 18° Bé. gut gemischt, die Lauge wird abgelassen und dem flüssigen Naphtalin 6 Proc. Schwefelsäure von 66° Bé. zugesetzt. Nachdem, je nach der Grösse des Kessels, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde fleissig gerührt wurde, überlässt man das Naphtalin der Ruhe und zieht nach einer Stunde die Säure ab. Darauf wird das Naphtalin noch mit heissem Wasser behufs Beseitigung der Säurereste 2 Mal gewaschen und schliesslich noch einmal sublimirt.

Fig. 347.



Das Naphtalin bildet weisse, dünne, rhombische Blättchen von eigenthümlichem, etwas an Storax erinnerndem Geruche und brennendem Geschmacke, welche nach dem Schmelzen und Erstarren als blendendweisse krystallinische Massen von 1,151 spec. Gew. erscheinen. Es schmilzt zwischen 79 und 80° und siedet bei 216 bis 218°. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heissem, leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen und in Essigsäure. Es verbindet sich mit Pikrinsäure zu schönen gelben Nadeln. Durch die Einwirkung von Salpetersäure geht es in die Phtalsäure über, die je nach Umständen durch Abspalten von Kohlensäure entweder in Benzol oder in Benzoësäure [1]) übergeführt werden kann.

1) Die Benzoësäure, die gegenwärtig in grosser Menge zur Herstellung blauer Theerfarben und anderer chemisch-technischer Präparate verbraucht wird, stammt nicht mehr aus dem Benzoëharz, sondern ist entweder ein Umsetzungsprodukt der Hippursäure des Pferdeharnes, ein Abkömmling des Naphtalins oder ein Produkt der Umsetzung von Benzotrichlorid mit Wasser.

Zwischen den Abkömmlingen des Benzols und des Naphtalins findet grosse Analogie statt und zwar nicht nur in Bezug auf Zusammensetzung und Reactionen, sondern auch hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Benzol (Phenylhydrür) $C_6H_5 . H$	Naphtalin (Naphtylhydrür) $C_{10}H_7 . H$
Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$	Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$
Anilin (Amidobenzol) $C_6H_5 . NH_2$	Naphtylamin (Amidonaphtalin) $C_{10}H_7 . NH_2$
Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$	Base des Naphtalinroth $C_{30}H_{21}N_3$

Die dem Anilin entsprechende Base, das α-Naphtylamin (Amidonaphtalin) $C_{10}H_7 . NH_2$ wird genau so wie das Anilin aus dem Benzol dargestellt, indem man das Naphtalin durch Nitriren in Nitronaphtalin überführt und dieses nach dem Béchamp'schen Verfahren (vergl. S. 801) zu Naphtylamin amidirt. Wie Balló gezeigt, kann man das Naphtylamin aus der mit Eisen und Essigsäure reducirten Masse sehr leicht mit Wasserdämpfen überdestilliren. Das Naphtylamin krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 50° und siedet bei etwa 300°. Es schmeckt scharf und bitter und ist fast unlöslich in Wasser. Durch Auflösen von Naphtalin in Schwefelsäure entstehen mehrere Naphtalinmonosulfosäuren $C_{10}H_7 . HSO_3$, welche beim Schmelzen mit Alkalihydrat Naphtole $C_{10}H_7 . OH$ bilden, die für die Herstellung der Diazofarben eine ausserordentliche Wichtigkeit erlangt haben.

Das Naphtalin dient zur Darstellung einer grossen Anzahl von Farbstoffen (namentlich in neuerer Zeit auch von Azofarben), von denen folgende speciell angeführt seien [1]:

1. des Martiusgelb;
2. des Magdalaroth;
3. des Naphtalinviolett;
4. u. 5. des Naphtalinblau und Violett;
6. vieler Azofarben.

Martiusgelb.

1. Das Martius- oder Ganahlgelb (Manchestergelb, Naphtalingelb, *Jaune d'or*), von Ganahl 1856 zuerst dargestellt und von Martius 1866 näher untersucht und in die chemische Industrie eingeführt, ist die Calcium- oder Natriumverbindung des Dinitronaphtol (Dinitronaphtylsäure) $C_{10}H_6(NO_2)_2O$, die man (nach der ursprünglichen, nicht mehr angewendeten Methode) erhält, indem man zu einer Lösung von salzsaurem Naphtylamin Natriumnitrit setzt, bis alles Naphtylamin in Diazonaphtol übergegangen ist. Die Flüssigkeit, welche salzsaures Diazonaphtol enthält, wird mit Salpetersäure gemischt und bis zum Sieden erhitzt.

Das Dinitronaphtol scheidet sich dabei in kleinen gelben Nadeln aus. Es ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Nadeln. Es ist eine starke Säure, welche mit Basen orangeroth- oder mennigrothgefärbte Salze bildet. Die Umwandlung des Naphtylamins in Dinitronaphtol durch die Einwirkung von Salpetrigsäure lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken,

$$\underset{\text{Naphtylamin}}{C_{10}H_9N} + HNO_2 = 2H_2O + \underset{\text{Diazonaphtol}}{C_{10}H_6N_2};$$

$$\underset{\text{Diazonaphtol}}{C_{10}H_6N_2} + 2HNO_3 = 2N + H_2O + \underset{\text{Dinitronaphtol}}{C_{10}H_6(NO_2)_2O}$$

Wie Balló gezeigt, kann indessen das Dinitronaphtol direkt durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtylamin sich bilden. Nach dem Verfahren von Wichelhaus und Darmstädter stellt man das Dinitronaphtol dar, indem man Naphtalin sulfurirt, die neben der α-Säure sich bildende (als Calciumverbindung schwer lösliche) β-Säure als Calciumsalz beseitigt und erstere durch Schmelzen mit Aetzkali in α-Naphtol überführt:

$$\underset{\alpha\text{-Naphtalinsulfosäure}}{C_{10}H_7 . SO_2ONa} + Na(OH) = \underset{\alpha\text{-Naphtol}}{C_{10}H_7 . OH} + K_2SO_3$$

und dann das Naphtol nitrirt. Dieses Verfahren wurde 1869 von Kunheim und Co. in Berlin aufgenommen und ist gegenwärtig das wohl ausschliesslich befolgte. Das Martiusgelb färbt Wolle

Die Naphtalinbenzoësäure lässt sich auf zweierlei Weise darstellen, entweder dadurch 1) dass man das Naphtalin in Phtalsäure überführt und dieselbe durch Erhitzen mit Kalk in Calciumbenzoat überführt, aus welchem man durch Salzsäure die Benzoësäure abscheidet; oder 2) indem man die Phtalsäure in Phtalimid $C_8H_5NO_2$ überführt, letzteres durch Destillation mit Kalk in Benzonitril C_7H_5N umwandelt, und das Benzonitril durch Kochen mit Natronlauge in Natriumbenzoat umsetzt, aus dessen Lösung die Benzoësäure durch Salzsäure gefällt wird.

1) J. 1880. 777; 1881. 438; 1882. 574; 1883. 569; 1884. 602.

und Seide in allen Tönen vom hellen Citronengelb bis tief Goldgelb ohne Mordant. Mit 1 Kilogrm. der trocknen Calcium- oder Natriumverbindung kann man gegen 200 Kilogrm. Wolle noch in schönem Gelb ausfärben. Eine Haupteigenschaft des Martiusgelb ist, dass es sich auch dämpfen lässt, während die Pikrinsäure mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. In neuerer Zeit findet es häufig Anwendung zum Nüanciren von rothen und goldgelben Theerfarben.

Das Nitro-α-Naphtol $C_{10}H_6.NO_2.OH$ kommt als Natriumverbindung unter dem Namen Campobellogelb als gelber Farbstoff in den Handel.

Magdalaroth. 2. Das Magdalaroth (Naphtalinroth, Rosonaphtylamin, Sedanroth), Salze einer Base von der Formel $C_{30}H_{21}N_3$, von Schindl in Wien 1867 entdeckt und von Durand, Ch. Scheurer-Kestner, A. W. Hofmann u. A. näher untersucht, entsteht aus dem Naphtylamin, indem von 3 Mol. desselben 3 Wasserstoffmoleküle sich abspalten:

$$\underset{\text{Naphtylamin}}{3C_{10}H_9N} - 3H_2 = \underset{\text{Magdalaroth}}{C_{30}H_{21}N_3}$$

Zuerst geht das Naphtylamin durch die Einwirkung von Salpetrigsäure in (das dem Amidoazobenzol entsprechende) Azodinaphtyldiamin (Amidoazonaphtalin) $C_{20}H_{15}N_3$ oder $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6.NH_2$ über

$$\underset{\text{Naphtylamin}}{2C_{10}H_9N} + HNO_2 = 2H_2O + \underset{\text{Azodinaphtyldiamin}}{C_{20}H_{15}N_3}$$

Bei der Behandlung von Azodinaphtyldiamin mit Naphtylamin bildet sich dann unter Entweichen von Ammoniak Magdalaroth (welches vollständig dem Azodiphenylblau entspricht und zu der Klasse der Induline gehört).

$$\underset{\text{Azodi-naphtylamin}}{C_{20}H_{15}N_3} + \underset{\text{Naphtylamin}}{C_{10}H_9N} = \underset{\text{Magdala-roth}}{C_{30}H_{21}N_3} + NH_3$$

Das Magdalaroth indessen, wie es im Handel in Form eines schwarzbraunen, undeutlich krystallinischen Pulvers vorkommt, ist das salzsaure Salz der Base von der Formel $C_{30}H_{21}N_3.HCl + H_2O$. Die alkoholische Lösung zeigt einen prachtvollen Dichroismus. In verdünntem Zustande ist sie im durchfallenden Lichte durchsichtig rosenroth, in reflektirtem Lichte aber undurchsichtig, feuerfarbig und trübe. Diese merkwürdige Fluorescenz theilt das Magdalaroth der damit gefärbten Seide mit, die rosenroth ist und orangefarbigen Schimmer zeigt. An Färbekraft steht das Magdalaroth dem Fuchsin nicht nach, übertrifft es aber durch seine bemerkenswerthe Beständigkeit. Mit Jodmethyl und Jodäthyl liefert das Naphtalinroth violette und blaue Farben.

Naphtazarin. 3. Das Naphtazarin (d. h. Alizarin der Naphtalinreihe oder Dioxynaphtochinin $C_{10}H_6O_4$ oder $C_{10}H_4.O_2(OH)_2$) wurde 1861 von Roussin beim Erhitzen von Dinitronaphtalin mit Zink und concentrirter Schwefelsäure bis auf 200° gewonnen. Das Produkt der Einwirkung wird mit siedendem Wasser aufgenommen. Aus dem Filtrat scheidet sich der Farbstoff gallertartig aus. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird er sublimirt. Er bildet rothbraune Krystalle von grünem Metallglanze, welche sich in Wasser schwer, leichter mit rother Farbe in Alkohol lösen. In Ammoniak löst er sich mit himmelblauer Farbe; durch Baryt- und Kalkwasser werden seine Lösungen violett, durch Alaun carmoisinroth, von Bleiessig blau und Eisensalzen schwarz gefärbt. Das Naphtazarin hat in seinem Verhalten als Farbstoff eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Alizarin, nur sind die Farbentöne verschieden. Nach den Untersuchungen von C. Liebermann ist das Naphtazarin Dioxynaphtochinon und steht zum Naphtalin in demselben Verhältniss, wie das Alizarin zum Anthracen.

Naphtalinblau und Naphtalinviolett. 4. und 5. Violette und blaue Naphtalinfarbstoffe lassen sich auf verschiedene Weise erzeugen, so durch Phenyliren, Naphtyliren, Methyl- und Aethyliren von Magdalaroth, ferner durch Behandeln von Naphtylamin mit Quecksilbernitrat (Wilder), durch Substitution von Wasserstoff in dem Anilin und Toluidin durch Naphtyl $C_{10}H_7$ (J. Wolff, der bereits 1867 auf diese Weise prächtiges Naphtylblau erhalten hat), aus Rosanilin und Monobromnaphtylin, sowie das Rosanilin und Naphtylamin (Balló). A. Kielmeyer hat in neuester Zeit Naphtylaminviolett auf Baumwolle und leinenem Stoff durch Behandeln von Naphtylamin auf dem Stoffe selbst mit Kupferchlorid, Kaliumchlorat, kurz mit allen jenen Stoffen erzeugt, durch die man Anilinschwarz hervorzurufen im Stande ist.

6. Azofarben[1]) (vom Naphtalin abgeleitet). Die vom Naphtol stammenden Azofarbstoffe sind gelb, orange, braun, roth (scharlach) bis violett, und zeichnen sich durch grosse Aechtheit aus. Die Anregung zum Studium und der Fabrikation der so wichtig gewordenen Azofarben rührt von J. P. Griess her, welcher zeigte, dass bei der Einwirkung von Salpetrigsäure (in der Form von Natriumnitrit bei Vorhandensein von Säure) auf Amidoabkömmlinge des Benzols und der Benzolderivate Verbindungen entstehen, welche nicht nur den Stickstoff des Amidoabkömmlings, sondern auch den der Salpetrigsäure enthalten. Diese Verbindungen wurden Diazokörper genannt. Die Azokörper enthalten gleich den Diazoverbindungen eine aus zwei Stickstoffatomen bestehende Gruppe, während aber in den Diazoverbindungen die Gruppe nur mit einem Benzolkern verbunden ist, ist sie in die Azoverbindungen beiderseitig mit Benzolkernen verkettet; so z. B. hat Azobenzol die Formel $C_6H_5 . N_2 . C_6H_5$ oder $C_6H_5 . —N{=}N—C_6H_5$.

Viele dieser Verbindungen haben praktische Anwendung gefunden, so dass Amidoazobenzol (als Monoamidoazobenzol das Anilingelb, als Di-Verbindung das Chrysoïdin, als Tri-Verbindung das Phenylbraun — vgl. S. 820 — das unter dem Namen Säuregelb oder Echtgelb in Handel kommende Natriumsalz der Amidoazobenzolsulfosäure, $C_6H_4 . SO_3 . Na . N_2 . C_6H_4NH_2$, welche durch Behandeln von Anilingelb mit Schwefelsäure hergestellt wird, — bildend), das von O. Witt dargestellte Tropaeolin (Sulfosäuren der Oxy- oder Amidooxykörper), das Indulin (oder Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$), welches durch die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Amidoazobenzol, unter Austritt von Salmiak sich bildet:

$$\underset{\text{Salzsaures Anilin}}{C_6H_5 . NH_2 . HCl} + \underset{\text{Amidoazobenzol}}{C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NH_3} = \underset{\text{Indulin}}{C_{18}H_{15}N_3} + NH_4Cl$$

Zur Herstellung des Croceïnscharlachs werden 50 Kilogrm. Amidoazobenzolmonosulfosäure mit Salzsäure und Natriumnitrit diazotirt. Die Diazobenzolsulfosäure bringt man in eine Lösung von 75 Kilogrm. β-Naphtol-α-Sulfosäure in 500 Liter Wasser und 140 Kilogrm. 10procentigem Ammoniak:

$$C_6H_4{<}{\begin{matrix}SO_3H\\N_2 . C_6H_4 . N_2 . Cl\end{matrix}} + C_{10}H_6{<}{\begin{matrix}ONa\\SO_3Na\end{matrix}} + 2NH_3$$
$$= C_6H_4{<}{\begin{matrix}SO_3 . NH_4\\N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_{10}H_6{<}{\begin{matrix}ONa\\SO_3Na\end{matrix}}\end{matrix}} + NH_4Cl.$$

Wendet man statt der Sulfosäure freies Amidoazobenzol an, so zeigt der Farbstoff einen etwas gelberen Ton. Die Homologen des Amidoazobenzols liefern blaurothe, Diazobenzol und Homologe rothgelbe Farbstoffe, α-Diazonaphtalin einen blaurothen, β-Diazonaphtalin einen ziegelrothen Farbstoff. — Biebricher Scharlach entsteht durch Einwirkung von Diazoazobenzol auf β-Naphtol; das Handelsprodukt besteht aus den Natriumsalzen der Mono- und Disulfosäure (J. 1880. 776).

Bezüglich der grossen Anzahl sonstiger Azofarben muss auf die angegebenen Quellen verwiesen werden.

IV. Phtaleïnfarben.

Phtaleïnfarben. Durch die Einwirkung von Phtalsäure $C_8H_6O_4$ oder $C_6H_4(COH)_2$ als Anhydrid $C_8H_4O_3$ auf Phenol, Hydrochinon, Pyrogallol, Brenzcatechin und Resorcin entstehen die sogenannten Phtaleïne, unter deren Abkömmlingen sich gefärbte Verbindungen finden, von denen einige an Wichtigkeit bereits den eigentlichen Anilinfarben nicht nachstehen. Die Phtaleïne enthalten noch die Hydroxylatome der Phenole und besitzen daher gleichzeitig die charakteristischen Eigenschaften der Ketone und der Phenole.

a) Phtalsäure und Phenol. Beim Erwärmen eines Gemisches von 10 Th. Phenol, 5 Th. Phtalsäure und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure entsteht zunächst das Phtaleïn des Phenols $C_{20}H_{14}O_4$:

1) J. 1879. 1057; 1880. 777; 1881. 438; 1882. 549, 557 u. 575; 1883. 569 u. 579; 1884. 581.

$$C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$$

Phtalsäure Phenol Phtaleïn

in Form eines weissen Pulvers, welches sich in Aetzalkalilauge mit prächtiger Fuchsinfärbung löst. Durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung des oben genannten Gemisches entsteht das Oxyanthrachinon:

$$C_8H_4O_3 + C_6H_6O = C_{14}H_8O_3 + H_2O$$

Anisol verhält sich beim Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure dem Phenol analog. Das Oxyanthrachinon, das sich hierbei bildet, ist nach Baeyer und Caro ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen, von denen die eine mit dem Oxyanthrachinon von Graebe und Liebermann (s. Anthracenfarben) übereinstimmt, während die andere sich wesentlich davon unterscheidet und mit dem Namen Erythroxyanthrachinon bezeichnet worden ist.

b) Phtalsäure und Brenzcatechin. Erwärmt man ein Gemisch von Phtalsäure, Brenzcatechin (Oxyphensäure) und Schwefelsäure, so bildet sich das Phtaleïn des Brenzcatechins, das nach Baeyer dem Haematoxylin nahe steht. Durch Steigern der Temperatur bis auf 140° entsteht Alizarin $C_{14}H_8O_4$:

$$C_8H_4O_3 + C_6H_6O_2 = C_{14}H_8O_4 + H_2O$$

Phtalsäure Brenz-catechin Alizarin

c) Phtalsäure und Hydrochinon. Hydrochinon und alle Substanzen, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Hydrochinon oder die Sulfosäure desselben liefern, geben beim Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure neben dem Phtaleïn des Hydrochinons Chinizarin $C_{14}H_8O_4$:

$$C_8H_4O_3 + C_6H_6O_2 = C_{14}H_8O_4 + H_2O$$

Das Chinizarin ist isomer mit dem Alizarin und demselben sehr ähnlich. Dagegen verhält es sich gegen Thonerde- und Eisenbeizen nicht wie Alizarin, sondern färbt dieselben nur sehr schwierig und mit ganz anderen Nüancen. Nach Ad. Baeyer und H. Caro bildet sich das Chinizarin auch durch Erhitzen eines Gemisches von Chlorphenol, Phtalsäure und Schwefelsäure:

$$C_8H_4O_3 + C_6H_4Cl(OH) = C_{14}H_8O_4 + HCl$$

Phtalsäure Chlorphenol Chinizarin

d) Phtalsäure und Pyrogallol. Durch Erhitzen von 2 Th. Pyrogallol und 1 Th. Phtalsäure bis auf 200° bildet sich das Galleïn (Pyrogallusphtaleïn) $C_{20}H_{12}O_7$:

$$C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O_3 = C_{20}H_{12}O_7 + 2H_2O$$

Phtalsäure Pyrogallol Galleïn

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure geht das Galleïn in einen blauen Farbstoff, in das Coeruleïn $C_{20}H_{10}O_7$ über.

e) Phtalsäure und Resorcin. Erhitzt man (nach Ad. Baeyer und E. Fischer) Resorcin mit Phtalsäure bis auf 195 bis 200°, so entsteht das Phtaleïn des Resorcins oder das Fluoresceïn $C_{20}H_{12}O_5$:

$$C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O$$

Phtalsäure Resorcin Fluoresceïn

Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen dunkelbraunen Krystallen; in Kali gelöst und durch Säuren gefällt, erscheint es als ein ziegelrothes Pulver. Charakterisirt ist es besonders durch die prachtvoll grüne und äusserst intensive Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung.

Eosin. Von grosser Bedeutung ist ein Abkömmling des Fluoresceïns, das Tetrabromfluoresceïn $C_{20}H_8Br_4O_5$, welches unter dem Namen Eosin (von Ἕως, die Morgenröthe) seit 1874 in den Handel geliefert wird.

Das Eosin ist ein rothes Pulver, in welchem hier und da metallisch grün schillernde Flächen glitzern; es ist in Wasser und Alkohol löslich, die Lösungen zeigen eine prachtvoll grüne Fluorescenz. So wie es als Farbstoff vorkommt, ist es eine Kaliumverbindung. Fällt man aus der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes durch eine Säure das Eosin, so scheidet es sich als ziegelrothe Substanz aus, welche aus der Lösung in Eisessig krystallisirt erhalten werden kann. Man stellt das Eosin dar

α) durch Bromirung des Fluoresceïns:

$$C_{20}H_{12}O_5 + 4Br_2 = C_{20}H_8Br_4O_5 + 4HBr$$

Fluoresceïn Eosin

oder

β) durch die Einwirkung des Phtalsäureanhydrides auf Dibromresorcin:

$$2C_6H_4Br_2O_2 + C_8H_4O_3 = C_{20}H_8Br_4O_5 + 2H_2O$$

Dibromresorcin Phtalsäure Eosin

Die Farbentöne, welche das Eosin auf Seide und Wolle gibt, haben Aehnlichkeit mit denen des Carthamins und des Safranins. Die Lichtbeständigkeit ist leider keine sehr grosse. Man verwendet das Eosin in grosser Menge zur Bereitung rother Tinte (Eosintinte).

Die fabrikmässige Herstellung des Eosins zerfällt in die des Resorcins, des Fluoresceïns und des Eosins.

Resorcin. Das Resorcin wird erhalten, indem man Benzol in Benzoldisulfonsäure ($C_6H_4(SO_2 . OH)_2$) überführt und das Natriumsalz dieser Säure mit Aetznatron schmilzt:

$$C_6H_4(SO_2 . ONa)_2 + 2Na(OH) = C_6H_4(OH)_2 + 2Na_2SO_3.$$

Man bringt in ein gusseisernes, mit Rührern und einem bleiernen Rückflusskühler versehenes Gefäss 90 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure ein und lässt unter beständigem Umrühren in dünnem Strahl 24 Kilogrm. Benzol zufliessen. Der allmählich bis zum Siedepunkt des Benzols sich erwärmenden Masse entsteigt das von der Schwefelsäure nicht angegriffene Benzol in Dampfform, um nach der Verdichtung im Kühler der Reactionsmasse wieder zuzufliessen. Nachdem im Verlauf von 2 bis 3 Stunden alles Benzol in Sulfosäure übergeführt ist, steigert man die Temperatur des Apparates auf 275°. Zuvor aber entfernt man den Rückflusskühler, und versieht den Apparat mit Destillationshelm und Kühlschlangen. Hierbei geht die Benzolmonosulfosäure in Disulfosäure über, unter gleichzeitiger Destillation von Wasser und etwas Benzol. Nach etwa 20 Minuten langem Bestehen dieser Temperatur lässt man erkalten und giesst die Menge in ein etwa 2000 Liter Wasser enthaltendes Gefäss, worin sie zum Kochen erhitzt und mit Kalkmilch neutralisirt wird. Man scheidet hierauf in einer Filterpresse den Gyps ab und versetzt das Filtrat mit so viel Soda, als zur Umsetzung des Calciumsalzes in das Natriumsalz der Benzoldisulfosäure erforderlich ist:

$$Na_6H_4(SO_3)_2Ca + Na_2CO_3 = C_6H_4(SO_3Na)_2 + CaCO_3.$$

Nachdem das ausgeschiedene Calciumcarbonat von der Lösung geschieden, wird diese bis zur Trockne eingedampft und je 60 Kilogrm. der Masse mit 150 Kilogrm. 76grädiger Natronlauge in einem gusseisernen Gefäss während 9 Stunden unter beständigem Umrühren auf 270° erhitzt, wobei die Masse allmählich sehr zähe und fast fest wird:

$$Na_6H_4(SO_3Na)_2 + 4NaOH = C_6H_4(ONa)_2 + 2Na_2SO_3 + 2H_2O.$$

Nach dem Erkalten bringt man sie in etwa 500 Liter kochendem Wasser zur Lösung und fügt unter beständigem Kochen bis zur schwachsauern Reaction Wasser zu, filtrirt dann nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen theerigen Masse ab und führt die Flüssigkeit in die Extractionsapparate über. Es sind dies grosse, etwa 250 Liter fassende, mit Rührapparaten versehene, kupferne Cylinder, die vollständig mit der zu extrahirenden Flüssigkeit gefüllt werden. Man lässt dann unter Umrühren einen sehr langsamen Strom von Aethyläther durchgehen, welcher der wässrigen Lösung das Resorcin entzieht und vollständig damit gesättigt in Retorten übertritt, aus denen er in dem Maasse, wie er einströmt, abdestillirt; der destillirte verdichtete Aether wird dann von neuem wieder bis zur gänzlichen Erschöpfung der Resorcinlösung dem Extractionsapparate zugefügt. Das Resorcin findet sich schliesslich als eine fast vollkommen farblose, nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Masse in den Retorten, bedarf aber zur Entfernung der letzten, hartnäckig anhaftenden Spuren von Aether und Wasser eines in emaillirten Gefässen vorzunehmenden Erhitzens auf 215°. Es bleibt so das sehr harte und brüchige Handelsprodukt. Dasselbe enthält etwa 92 bis 94 Proc. reines Resorcin, etwas Phenol und lässt bei der Destillation ungefähr 5 Proc. eines theerigen Rückstandes. Es destilliren zuerst das Wasser und das Phenol, und dann fast chemisch reines Resorcin. Man erzielt nach dem angegebenen Verfahren eine fast theoretische Ausbeute. Auch durch Krystallisation aus sehr concentrirter wässriger Lösung ist das Resorcin zu reinigen, doch mit grösseren Verlusten, ohne doch ein reineres Produkt, als durch Destillation zu erzielen. — Das Resorcin dient zur Herstellung einer grossen Anzahl von Farben. Ueber die Zusammensetzung desselben sind die Ansichten noch verschieden (vgl. J. 1884. 592).

Fluoresceïn. Man erhält das Fluoresceïn durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Resorcin mit 75 Th. Phtalsäureanhydrid bei 210°; bei einstündiger Einwirkung ist die Reaction beendet und entsteht ein nach dem Erkalten erstarrendes Produkt, welches zum Zweck der weiteren Fabrikation aufs feinste gepulvert wird.

Eosin. Von dem Fluoresceïn trägt man, wenn es sich um die Darstellung von Eosin-Gelbstich handelt, d. h. von Tetrabromfluoresceïnnatrium, 1 Kilogrm. in 10 Liter Alkohol ein und lässt unter beständigem Umrühren sehr langsam und in dünnem Strahl 1,1 Kilogrm. Brom zufliessen, wodurch das gebromte Fluoresceïn sofort in Lösung geht. Man fügt nun von neuem 1,1 Kilogrm. Brom zu, wodurch das mit jedem Tropfen Brom gebildete Tetrabromfluoresceïn krystallinisch sich abscheidet. Nach mehrstündiger Ruhe der Flüssigkeit giesst man ab und gewinnt aus dem abgegossenen Theil noch eine zweite, etwas schwärzlichere Eosinqualität, sowie selbstverständlich die darin enthaltene Bromwasserstoffsäure zum Zweck der Bromregeneration.

Den krystallinischen Absatz wäscht man zunächst mit wenig Alkohol und dann mit Wasser bis zu vollkommener Neutralisation aus, vertheilt ihn dann in warmem Wasser, neutralisirt sorgfältig mit Natronlauge und verdampft die Lösung bis zur krystallinischen Ausscheidung des Tetrabromfluoresceïns. Nach einem zweiten Verfahren der Darstellung des gelbstichigen Eosins löst man 5 Kilogrm. Fluoresceïns in 200 Liter siedendem Wasser, welchem man zuvor die zur Lösung des Fluoresceïns erforderliche Natronmenge zugefügt hat. In einem zweiten Gefäss bringt man 11 Kilogrm. Brom in verdünnter Natronlauge bis zu farbloser Lösung, mischt dann diese mit der alkalischen Fluoresceïnlösung und lässt langsam und in dünnem Strahl die zur Abscheidung des Fluoresceïns und Zersetzung des unterbromigsauren Natriums erforderliche Salzsäure zufliessen. Es scheidet sich dabei das Tetrabromfluoresceïn aus, welches nach dem Filtriren, Auswaschen und Neutralisiren mit Natronlauge unter folgender Verdampfung bis zur Krystallisation fertiges Produkt darstellt. Allerdings liefert dasselbe nicht die schönen Farbtöne, wie sie mit dem nach dem ersten Verfahren erzielten Produkt gewonnen werden, doch ist die Ausbeute eine grössere und entspricht es den meisten Anforderungen der Färberei.

Von der grossen Anzahl der vom Fluoresceïn und dem Eosin abgeleiteten, seit etwa 1878 im Handel vorkommenden Farbstoffe seien folgende angeführt: 1) Das Eosin ist das Natrium- oder Kaliumsalz des Tetrabromfluoresceïns und hat die Formel $C_{20}H_6K_2Br_4O_5$; 2) Das in Alkohol lösliche Eosin ist ein Salz des sauren Methyl- oder Aethyläthers des Eosins (Erythrin); es löst sich in Alkohol von 50 Proc. unter Zugabe von etwas Soda und gibt schönere und rothere Töne wie das Eosin. Es kommt im Handel noch unter den Bezeichnungen Methyl-Eosin, alkohollösliches Eosin, alkohollösliches Primerose vor; 3) Eosin mit Blaustich ist das Natriumsalz des Tetrajodfluoresceïns; 4) Eosin BN ist das Bromnitrofluoresceïn und hat einen Blaustich ähnlich der Cochenille; 5) Lutécienne ist ein Gemisch von Bibromnitrofluoresceïn mit Bi- oder Tetranitrofluoresceïn; 6) Nopalin, Scharlach *(écarlate)*, Kaiserroth *(rouge impérial)* und Hortensia sind verschiedene Gemenge von Bromnitrofluoresceïn $C_{20}H_8(NO_2)_2Br_2O_5$ mit Binitronaphtol; 7) Coccin ist ein Gemisch von Bromnitrofluoresceïn mit der von Gnehm entdeckten Aurantia (Ammonsalz des Hexanitrodiphenylamins); 8) Jaune d'Orient und Ponceau d'Orient (zuerst von Nölting dargestellt) sind verschiedene Jodderivate des Fluoresceïns und kommen gegenwärtig unter dem Namen Pyrosin in den Handel,

Pyrosin I. ist $C_{20}H_{10}J_2O_5$

„ R. ist ein Gemisch von $C_{20}H_8J_4O_5$ mit $C_{20}H_{10}J_2O_5$;

9) Rose bengale, Phloxin und Cyanosin sollen Jodabkömmlinge eines von dem gewöhnlichen verschiedenen Fluoresceïns sein; 10) Mandarine (in Alkohol löslich) ist das Aethylester des eben genannten Jaune d'Orient; 11) Chrysalin oder Chrysolin ist das Natriumsalz des Benzyl-Fluoresceïns. Die Jod- und Bromabkömmlinge des Chrysalins sind ebenfalls Farbstoffe; 12) Safrosin ein Brom- und Nitrosubstitutionsprodukt des Fluoresceïns (scheint identisch mit Nopalin zu sein); 13) Resorcinblau zeichnet sich durch schönen Dichroismus aus und färbt Seide röthlichblau mit schöner Fluorescenz. Es ist das Ammonsalz des Hexabromdiazoresorufins $C_{18}H_4Br_4N_2O_5$.

V. Anthracenfarben[1]).

Anthracenfarben. Das Anthracen $C_{14}H_{10}$ wurde i. J. 1831 von J. Dumas entdeckt und i. J. 1869 zuerst von C. Graebe und C. Liebermann zur Fabrikation von Anthracenroth (künstlichem Alizarin) angewendet. Das Anthracen kommt neben Phenanthren in den letzten Produkten der Destillation des Steinkohlentheers vor und findet sich vorzugsweise in den bei 320 bis 360° übergehenden dickflüssigen Produkten, die unter dem Namen Green Grease früher in England als Schmiermittel vielfach Anwendung fanden. Das Green Grease besteht aus schweren Oelen, etwas Naphtalin und etwa 20 Proc. Anthracen; durch Schleudern und starkes Pressen erhält man Rohanthracen (mit 60 Proc. Reingehalt), welches man durch Behandeln mit Petroleumnaphta in der Wärme, Schleudern, Schmelzen und Sublimation in reines Anthracen überführt.

1) Vgl.: G. Auerbach, Das Anthracen und seine Derivate, Berlin 1873; 2. Aufl., Braunschweig 1880; Graebe und Liebermann, Ueber das künstliche Alizarin im A. W. Hofmann'schen Ausstellungsbericht; J. 1879. 1063; 1880. 782; 1881. 447; 1882. 576; 1883. 578; 1884. 607.

Das Anthracen wird auch aus dem harten Theerpech durch bis zur Verkohlung getriebene Destillation desselben erzeugt (J. 1885. 467). Das Rohanthracen enthält eine Anzahl anderer, sehr hoch siedender Kohlenwasserstoffe (Fluoren $C_{13}H_{10}$, Chrysen $C_{18}H_{12}$, Pyren $C_{16}H_{10}$, Reten $C_{18}H_{18}$) und das mit dem Anthracen isomere Phenanthren, welche zur Alizarinbildung untauglich sind und zur Bildung secundärer Produkte im Alizarin Veranlassung geben.

Das Anthracen erscheint in geruch- und geschmacklosen, weissen, monoklinoëdrischen Blättchen, die schön fluoresciren, bei 215° schmelzen und bei 360° unzersetzt überdestilliren, sich wenig in Alkohol und Benzol, leichter in Schwefelkohlenstoff und concentrirter Essigsäure lösen, mit Pikrinsäure eine in rubinrothen Krystallen auftretende Verbindung bilden, durch die Einwirkung oxydirender Mittel in Anthrachinon (Oxanthracen, Oxyphoten) $C_{14}H_8O_2$ übergehen, welches letztere auf Umwegen in Alizarin (Anthracenroth, Dihydroxylanthrachinon) $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6 . O_2 . (OH)_2$ übergeführt wird.

Nach der ursprünglichen Methode der Darstellung des Alizarins nach Graebe und Liebermann wurde das durch oxydirende Mittel wie Salpetersäure aus dem Anthracen erhaltene Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ durch Bromiren in Bibromanthracinon $C_{14}H_6Br_2O_2$ übergeführt und letzteres durch Erhitzen mit Aetzkali oder Aetznatron bei einer Temperatur von 180 bis 200° in Alizarinkalium umgewandelt, aus welchem man dann mit Salzsäure das Alizarin fällte:

$$\underset{\text{Bibrom-Anthrachinon}}{C_{14}H_6Br_2O_2} + 4KOH = \underset{\text{Alizarin-Kalium}}{C_{14}H_6K_2O_4} + 2BrK + 2H_2O$$

$$\underset{\text{Alizarin-Kalium}}{C_{14}H_6K_2O_4} + 2ClH = \underset{\text{Alizarin}}{C_{14}H_8O_4} + 2KCl$$

Nach einem zweiten (und gegenwärtig wohl am meisten angewendeten Verfahren) stellt man das Alizarin aus dem Anthrachinon dar, indem man dasselbe durch Behandeln von 1 Th. Anthrachinon mit 4 bis 5 Th. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. bei einer Temperatur von 270 bis 290° zunächst in Anthrachinondisulfosäure $C_{14}H_6O_2(HSO_3)_2$ überführt, diese Säure hierauf mit Calciumcarbonat neutralisirt, die Flüssigkeit vom Gyps abfiltrirt und dann mit Natriumcarbonat versetzt, bis aller Kalk ausgefällt ist. Die klare Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft und die erhaltene Salzmasse durch Erhitzen mit Aetznatron auf 250 bis 270° in Alizarinnatrium übergeführt; aus der so entstandenen Schmelze wird das Alizarin durch Säure gefällt.

Nach einem dritten Verfahren umgeht man die Bildung des Anthrachinons, und verwendet direkt Anthracen, welches man durch dreistündiges Erhitzen mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure bis auf 150° in Bisulfanthracensäure $C_{14}H_8(HSO_3)_2$ überführt. Diese Sulfosäure wird mit Wasser verdünnt und mit gewissen Oxydationsmitteln (Braunstein, Bleisuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure) behandelt. Die saure Flüssigkeit wird durch Versetzen mit überschüssigem Calciumcarbonat von der freien Schwefelsäure befreit, bei Anwendung von Braunstein auch von dem Mangan. Durch Filtration und Auspressen scheidet man alles Unlösliche ab und erhält eine Lösung von anthrachinondisulfosaurem Calcium, welche man durch Natriumcarbonat in die entsprechende Natriumverbindung überführt. Letztere wird durch Schmelzen mit Natriumhydrat in Alizarin verwandelt.

Das auf diese Weise aus der Lösung oder Schmelze durch Säuren niedergeschlagene Alizarin wird gereinigt entweder dadurch, dass man es in verdünnter Natronlauge löst und die klare Lösung durch einen kleinen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure fällt, oder die Lösung von Alizarinnatrium mit Chlorcalcium niederschlägt und den voluminösen Niederschlag von Alizarincalcium nach dem Auswaschen mit warmem Wasser durch Salzsäure zersetzt. Das so erhaltene Alizarin wird unter Anwendung der Filterpresse auf Tuchfilter gebracht und ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirt. Die bräunlichgelbe Paste (mit 90 Proc. Wassergehalt) kommt in den Handel. Die Teigform ist ohne Widerrede die passendste für die Anwendungen des Alizarins. Man unterscheidet Alizarin mit Gelbstich und solches mit Blaustich. Das Alizarin aus dem Anthracen enthält ausser dem Alizarin neben Derivaten derjenigen isomeren Kohlenwasserstoffe, welche das Anthracen in dem Rohanthracen begleiten, einen zweiten Farbstoff, das Anthrapurpurin $C_{14}H_8O_5$. Es unterstützt den Färbeprocess, namentlich für Türkischroth, wo es prächtige Farben mit Scharlachton von grosser Beständigkeit erzeugt. Die in gewissen Sorten von Alizarin sich findende Anthraflavinsäure ist ohne Färbevermögen.

Es unterliegt keinem Zweifel nicht nur, dass das Anthracen auch noch auf andere Weise in Alizarin übergeführt werden kann, sondern auch, dass es über lang oder kurz gelingen wird, aus anderen Kohlenwasserstoffen des Kohlentheers (Acetylen, Benzol, Toluol, Naphtalin, Phenanthren) Anthracen und Anthracenroth auf wohlfeile Weise darzustellen. Von hohem Interesse

ist die (1874) von Baeyer und Caro ausgeführte synthetische Bildung des Alizarins aus Phtalsäure und Brenzcatechin, nicht minder (nach Widman) die Ueberführung der Rufigallsäure in Alizarin durch Natriumamalgam.

Die Herstellung des künstlichen Alizarins, um welche sich ausser den Vorarbeitern Strecker (1865) und A. Kekulé (1868) und den Entdeckern Graebe und Liebermann (1868) noch J. Gessert in Elberfeld, Brüning und F. Riese in Höchst, Engelhorn und Clemm in Ludwigshafen, Auerbach in Elberfeld, Perkin und Caro in London u. A. m. Verdienst erworben haben, hat, obwohl sie erst seit 15 Jahren besteht, dem Krappbau und den Krapppräparaten den Garaus gemacht.

Fabrikation des Alizarins.

Fabrikatorische Darstellung des Alizarins. Nach dem Sublimiren bildet das Anthracen ein weisses, feines Pulver, welches sehr leicht von oxydirenden Stoffen angegriffen wird. Als Oxydationsmittel sind Salpetersäure, Chromsäure u. dgl. vorgeschlagen, doch hat nur letztere Eingang in die Technik gefunden. Salpetersäure wirkt zwar auch gut oxydirend, allein es bilden sich immer gewisse Mengen von Nitroanthrachinon welche, bei der Reinigung störend sind und bei den späteren Processen verloren gehen. Die Chromsäure wird erst in dem Gemisch von Anthracen und chromsaurem Kali durch eine Säure freigemacht. Es wird meist Schwefelsäure angewandt, Salzsäure ist weniger vortheilhaft, da sich bei Anwendung derselben neben dem Anthrachinon chlorhaltige Produkte bilden, welche bei der späteren Reinigung störend wirken. In früherer Zeit machte man die Lösung des chromsauren Kalis möglichst concentrirt, da man glaubte, das Anthracen werde in concentrirter Lösung vollständiger in Anthrachinon übergeführt. Man nahm etwa das dreifache Gewicht des Anthracens an Wasser, löste in demselben zuerst die doppelte bis dreifache Menge des Anthracens an chromsaurem Kali, erhitzte zum Sieden und rührte nun das Anthracen in diese Lösung ein. Während nun fortwährend im Sieden erhalten und gerührt wurde, liess man im dünnen Strom das $1^1/_2$fache Gewicht des chromsauren Kalis an Schwefelsäure zufliessen und wenn alle Schwefelsäure zugeflossen war, liess man noch etwa 1 Stunde kochen. Hierauf wurde erkalten gelassen und dann das Anthrachinon von der Chromalaunlösung abfiltrirt.

Das erhaltene Rohanthrachinon bildete eine braune, körnige Masse, welche nur schwierig durch Waschen von der Chromlauge befreit werden konnte. Es wurde möglichst ausgeschleudert und durch eingespritztes Wasser die letzten Theile der Chromlauge möglichst entfernt, alsdann in Trockenkammern getrocknet. Dieses Anthrachinon war sehr unrein, enthielt höchstens 40 bis 50 Proc. wirkliches Anthrachinon. Die Reinigung desselben war im Anfang ziemlich schwierig. Man krystallisirte aus Benzol um, oder destillirte das Rohanthrachinon, ohne jedoch hierdurch zu reinem Anthrachinon zu gelangen. Der Zufall führte hier zu einer rationelleren Methode. Als nämlich eines Tages ein Arbeiter das Anthrachinon in Sulfosäure überführen sollte, war die Arbeitszeit schon ziemlich zu Ende und der Arbeiter, anstatt die Operation zu beenden, unterbrach dieselbe, um sie am nächsten Morgen fortzusetzen. Doch was ergab sich, es war das Gemisch krystallinisch erstarrt, und als es mit Wasser ausgekocht wurde, nahm man wahr, dass das Wasser nur einen Theil mit braungrüner Farbe löste, während der andere Theil ungelöst blieb und grünlichweisse Krystalle bildete. Letztere stellten sich bei genauer Untersuchung als fast reines Anthrachinon heraus, und hiermit war die jetzt allgemein angewandte Schwefelsäurereinigung des Anthrachinons gefunden. Anstatt nun das Anthrachinon noch durch Krystallisation oder Sublimation zu reinigen, erhitzte man das Rohprodukt mit 3 bis 4 Th. Schwefelsäure auf 110 bis 120° in eisernen Kesseln und erhält es hierdurch im Stande grosser Reinheit, denn das Reinanthrachinon enthält jetzt etwa 90 bis 95 Proc. Anthrachinon. Wie schon erwähnt, führte man die Oxydation des Anthracens früher in möglichst concentrirter Lösung aus, jetzt jedoch macht man die Lösung so verdünnt als möglich. In einem Gemisch von Anthracen und anderen Kohlenwasserstoffen wird nämlich das erstere am leichtesten von Chromsäure angegriffen, und selbst dann noch, wenn letztere in sehr verdünnter Lösung angewendet wird. Man kann also in verdünnter Lösung weniger Chromsäure anwenden und trotzdem alles Anthracen zu Anthrachinon oxydiren.

Zur Bereitung der Anthrachinonsulfosäuren wandte man im Anfang gewöhnliche Schwefelsäure an, musste jedoch, um das Anthrachinon in Sulfosäure überzuführen, auf sehr hohe Temperatur erhitzen und erlitt dabei grosse Verluste. Gegenwärtig wendet man mit grossem Vortheil Schwefelsäureanhydrid haltige Schwefelsäure zum Sulfuriren an. Dabei mischt man das Anthrachinon mit der berechneten Menge Schwefelsäure und erhitzt, je nachdem man Anthrachinonmonosulfosäure oder Disulfosäure erhalten will, auf höhere oder niedere Temperatur. Bei der Darstellung der Disulfosäure kann man alles Anthrachinon lösen, d. h. so lange erhitzen, bis eine Probe in Wasser gegossen sich darin vollständig löst, während man bei der Darstellung der Monosulfosäure am besten einen Theil des Anthrachinons unangegriffen lässt. Schon i. J. 1871 war es bekannt, dass nur das anthrachinonmonosulfosaure Natron reines Alizarin liefere, und suchte man deshalb zur Darstellung des Blaustichs ein möglichst reines anthrachinonmono-

sulfosaures Natron darzustellen. Beim Sulfurirungsprocess konnte man die Monosulfosäure nicht direkt erlangen und war deshalb gezwungen, dieselbe aus dem Gemisch der verschiedenen Sulfosäuren abzuscheiden. Die Sulfosäure, welche bei hoher Temperatur erhalten worden war, wurde mit Kalk neutralisirt und das entstehende Calciumsalz durch Natriumcarbonat in das Natriumsalz übergeführt. Beim Eindampfen der Lösung dieser Natriumverbindungen schieden sich bald weisse Krusten ab, welche beim Schmelzen mit Alkali sehr blaues Alizarin lieferten und sich bei der Untersuchung als anthrachinonmonosulfosaures Natrium herausstellten. Diese Krystallisation war jedoch sehr zeitraubend und umständlich, und war es deshalb ein weiterer Fortschritt, als man fand, dass aus einem Gemisch von Anthrachinonmonosulfosäure und Disulfosäure durch Alkali die erstere zunächst gefällt wird. Man brauchte jetzt nur die erhaltenen Anthrachinonsulfosäuren mit Aetznatron theilweise zu neutralisiren, um sofort einen Niederschlag von anthrachinonmonosulfosaurem Natrium zu erhalten. Man filtrirt das monosulfosaure Natrium ab und verarbeitet das Filtrat auf Gelbstich-Alizarin. Von anderen vorgeschlagenen Methoden sei nur noch eine erwähnt, welche namentlich zur Darstellung von Gelbstich-Alizarin sehr geeignet ist, aber leider keine sehr gute Ausbeute gibt. Nach dieser Methode erhitzt man ein Gemisch von Schwefelsäure und Natriumsulfat auf 280° und trägt in dieses erhitzte Gemisch das fein gepulverte Anthrachinon nach und nach in kleinen Theilen ein. Das Anthrachinon wird fast augenblicklich in Anthrachinondisulfosäure übergeführt, jedenfalls deshalb, weil das Natriumsulfat bei dieser Temperatur Anhydrid abgibt, welches im Entstehungsmoment auf das Anthrachinon sulfurirend einwirkt. Die grosse Menge anzuwendender Schwefelsäure macht jedoch ein Behandeln mit Kalk nothwendig, eine Operation, welche nicht nur lästig, sondern auch verlustbringend ist.

Es sei noch eine Methode erwähnt, nach welcher die Anthrachinondisulfosäure nicht aus dem Anthrachinon selbst, sondern indirekt aus dem Dichloranthracen erhalten wird (J. 1879 1064). Das Dichloranthracen ($C_{14}H_8Cl_2$) wird mit der vier- bis fünffachen Menge Schwefelsäure in eisernen Gefässen auf 260° erhitzt. Zuerst ersetzt die Schwefelsäure zwei Wasserstoffatome des Dichloranthracens und es bildet sich Dichloranthracendisulfosäure; späterhin bei höherer Temperatur wirkt die Schwefelsäure oxydirend auf die zuerst gebildete chlorürte Sulfosäure ein, Salzsäure und schweflige Säure entweichen, und das Schwefelsäuregemisch besteht aus vorwiegend β-Anthrachinondisulfosäure neben geringeren Mengen α-Anthrachinondisulfosäure. Die freie Schwefelsäure wird durch Kalk entfernt und die Lösung der anthrachinondisulfosauren Calciumsalze wird in die Natronsalze übergeführt. Dieses Verfahren wird jetzt wohl nur noch in England ausgeführt, auf dem Continent arbeitet man, da man nach Belieben dieselben Töne darstellen kann, nur nach dem Anthrachinonverfahren.

Der letzte Process endlich, welcher zur Darstellung des Alizarins nöthig ist, besteht im Schmelzen der eben erwähnten anthrachinonsulfosauren Salze mit Aetznatron. Das Alkali tritt an die Stelle des Schwefelsäurerestes im Anthrachinon, und es bildet sich Natriumalizarat. Wie erwähnt, bildet sich das Alizarin nur aus der Anthrachinonsulfosäure. Würde das Alkali auf diese Säure in der Art einwirken, dass nur der Schwefelsäurerest durch Na(OH) ersetzt wird, so würde ein Körper entstehen, welcher 1 Atom Sauerstoff weniger als das Alizarin enthält.

$$C_{14}H_7 . SO_3NaO_2 + Na(OH) = C_{14}H_7 . NaO . O_2 + SO_3NaH.$$

Diese Verbindung ist das Monoxyanthrachinon. Wirkt auf dieses nochmals Alkali ein, so wirkt es oxydirend, es ersetzt 1 Atom Wasserstoff durch Hydroxyl, Wasserstoff entweicht und Alizarin wird gebildet.

$$C_{14}H_7(O . Na)O_2 + Na(OH) = C_{14}H_6(NaO)_2O_2 + H_2.$$

Die Einwirkung des Alkalis auf die Disulfosäuren ist analog der eben besprochenen. Zuerst werden die beiden Schwefelsäurereste durch Hydroxyl ersetzt, und es entstehen Körper, welche zwar isomer, aber nicht identisch mit dem Alizarin sind. Bei weiterer Einwirkung des schmelzenden Alkalis wird noch 1 At. Wasserstoff gegen Hydroxyl ausgetauscht, und es entstehen Farbstoffe, welche mehr Sauerstoff als das Alizarin enthalten, die Purpurine. Unter gewissen Umständen kann jedoch auch aus Disulfosäure Alizarin entstehen, wenn auch nur in sehr geringen Mengen. Wie die angeführte Gleichung zeigt, entsteht im Verlauf der Schmelze mit Alkali freier Wasserstoff. Wird derselbe am Entweichen verhindert, z. B. wenn man in verschlossenen Gefässen arbeitet, so wirkt er reducirend auf die in der Kalischmelze vorhandenen Substanzen ein, das Alizarin reducirt er zu Hydroalizarin, die Disulfosäure entweder zu Monosulfosäure oder selbst zu Anthrachinon, und die geringen Mengen der entstandenen Monosulfosäure geben Veranlassung zur Alizarinbildung, welches denn auch in Wirklichkeit, selbst wenn man nach dem Dichlorprocess arbeitet, immer in den gebildeten Farbstoffen vorhanden ist. Eine Zeit lang ist in England reines Alizarin nur nach diesem Verfahren erhalten worden. Um die reducirende Wirkung des Wasserstoffs zu verhindern, fügt man jetzt eine Substanz der Schmelze hinzu, welche Sauerstoff abgibt und den frei werdenden Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Am

geeignetsten hierzu ist das Kaliumchlorat, doch können auch andere Substanzen, z. B. Salpeter oder Natriumnitrit, angewendet werden.

Der Schmelzprocess hat im Laufe der Zeit wichtige Veränderungen erlitten und besitzt gegenwärtig eine Vollkommenheit, welche kaum noch Verbesserungen zulässt. Während man früher aus dem anthrachinonsulfosauren Natron nur etwa 30 bis 40 Proc. der theoretisch möglichen Menge Farbstoff erhielt, hat sich die Ausbeute jetzt auf 95 bis 98 Proc. gesteigert. Ursprünglich wurde die Schmelze in offenen gusseisernen Kesseln, die mit Rührwerk versehen waren und im Oelbad standen, ausgeführt. Man brachte zuerst das sulfosaure Natron in wenig Wasser gelöst in den Kessel und liess die concentrirte Natronlauge zulaufen. Hierauf wurde angeheizt und das alkalische Gemisch langsam auf etwa 210° erhitzt. Wasser entwich, die Schmelze wurde dicker und zuletzt steif, zähe. Man nahm Proben, löste dieselben in heissem Wasser auf, zersetzte die violette Lösung mit Säure und beobachtete, ob die entstehenden Flocken bei wiederholt genommenen Proben sich vermehrten. Gleichzeitig schüttelte man eine Probe der mit Säure zersetzten Schmelzlösung mit Aether so lange aus, bis sich dieser nicht mehr gelb färbte. Blieb die wässerige Lösung stark gelb gefärbt und wurde auf Zusatz von Alkali blau, so zeigte dies die Gegenwart von Oxyanthrachinonsulfosäure und Nichtbeendigung der Schmelze an. Ein anderer Theil der Schmelze schliesslich wurde in Wasser gelöst, mit überschüssiger Kalkmilch versetzt, gekocht und filtrirt. War das Filtrat gelbbraun gefärbt und liess es auf Säurezusatz gelbe Flocken fallen, so war in der Schmelze noch Oxyanthrachinon oder Anthraflavinsäure, musste demnach gleichfalls noch länger erhitzt werden. Meist verging eine Woche, bevor man die Schmelze als vollendet betrachten und aus dem Kessel herausnehmen konnte. Die Ausbeute an Farbstoff bei dieser Schmelze war sehr unbefriedigend, wurde aber besser, als man der schmelzenden Masse Kaliumchlorat zufügte. Gleichzeitig jedoch, i. J. 1873, versuchte man, die Schmelze in anderen Apparaten auszuführen und wählte hierzu entweder die sogenannten Backöfen oder Gefässe, welche einen starken Druck aushalten konnten, die Druckkessel. Die Backöfen bestanden aus doppelwandigen, etwa 3 Meter langen, 0,75 Meter hohen, 1 Meter breiten Gefässen. Der Zwischenraum zwischen den Eisenblechen wurde mit Oel gefüllt. An einem Ende war der Apparat fest verschlossen, am anderen eiserne Thüren angebracht, im Innern des Ofens befand sich eine Stellage, in welche flache Blechkästen eingesetzt wurden, deren etwa 3 nebeneinander und ebensoviel übereinander kamen. Das Gemisch von Aetznatron und sulfosaurem Natron wurde in eisernen Kesseln erst bis zur steifen Consistenz vorgeschmolzen, dann auf die Bleche gebracht und diese in den geheizten Ofen geschoben. Da die schmelzende Masse hier eine sehr grosse Oberfläche besass und deshalb der Sauerstoff der Luft leicht oxydirend auf den entstehenden Wasserstoff einwirken konnte, so wurde in der That die Ausbeute bedeutend besser, hat aber wohl kaum mehr als 80 Proc. betragen. Die zweite Art von Schmelzgefässen, die Druckkessel, haben verhältnissmässig langsam Eingang gefunden, was wohl hauptsächlich daran lag, dass die Anwendung des Kaliumchlorates noch nicht allgemein bekannt war, und eine Alizarinschmelze ohne dasselbe unter Druck ausgeführt, schlechte Ausbeute liefert. In England waren die Druckkessel schon zeitig eingeführt, aber ziemlich primitiv eingerichtet, ohne Rührwerk, und konnten deshalb, da auch ohne Oxydationsmittel geschmolzen wurde, nicht gute Ausbeute geben. Die Form des Druckkessels kann nach Belieben gewählt werden, nur müssen die Kesselbleche hinreichend stark sein, um einen Druck von etwa 15 bis 20 Atm. auszuhalten und die Schaufeln des Rührwerkes müssen möglichst dicht an dem Kesselrand hinstreichen und ein Ansetzen von Schmelze verhindern. Das Sicherheitsventil steht mit einem bedeckten Gefäss in Verbindung, so dass bei etwaigem Oeffnen desselben die Schmelze nicht herumgeschleudert wird. Ob man im Oelbad oder Luftbad erhitzt, ist gleichgültig; letzteres hat den Vortheil, dass man leichter die Temperatur reguliren kann und keine Entzündung zu befürchten hat. Man kann im Luftbad die Temperatur sehr leicht Tage lang völlig constant erhalten und auch die ganze Schmelzoperation in etwa 36 bis 48 Stunden beenden. Der Druckkessel wird mit concentrirter Natronlauge beschickt, das sulfosaure Natron und Kaliumchlorat zugefügt, der Kessel verschlossen, das Rührwerk in Gang gesetzt und der Kesselinhalt auf 180 bis 210° erhitzt. In verhältnissmässig sehr kurzer Zeit ist die Operation beendet und die Schmelze wird durch ein Rohr mittels des im Kessel vorhandenen Druckes in ein Wasser enthaltendes Gefäss gedrückt. Durch Aufkochen der violetten Schmelzlösung mit Wasser und Zersetzen der alkalischen Lösung mit Säure erhält man die Farbstoffe in Gestalt schöner gelber bis orangener Flocken, welche durch Filterpressen gepresst, mit Wasser vom anhängenden Chlornatrium oder schwefelsauren Natron befreit werden und schliesslich durch den berechneten Wasserzusatz als Pasten von jedem beliebigen Gehalt in den Handel gebracht werden. Jedenfalls wäre es am Besten, die Paste möglichst concentrirt zu machen oder das Alizarin in fester Form in den Handel zu bringen, da dann die unnöthige Fracht für das Wasser erspart würde. Leider lässt sich jedoch eine Paste, welche etwa 80 bis 90 Proc. Farbstoff enthält, nur schwierig mit Wasser zu einer gleichmässigen Masse verdünnen und der Farbstoff in fester Form färbt gebeizte Zeuge nur schwierig an. Um die Alizarinfarbstoffe in

fester Form in den Handel bringen zu können, und trotzdem die volle Färbekraft desselben zu erhalten, ist der Vorschlag gemacht worden, die alkalische Lösung der Farbstoffe mit Kalkwasser auszufällen, den entstehenden Niederschlag abzufiltriren, gut auszuwaschen und zu trocknen. Das trockne Pulver ist äusserst fein, kaum fühlbar, allein das Färbevermögen, welches gegenüber dem reinen Farbstoff 70 Proc. betragen soll, ist kaum 40 Proc., und auch ein Zusatz von Essigsäure vermag nicht allen Farbstoff zum Färben frei zu machen.

Die im Handel vorkommenden Alizarine sind gegenwärtig sehr rein; fast chemisch reines Alizarin ist das im Handel als Nr. 1 oder P vorkommende; es färbt Thonerdebeizen blauroth und gibt namentlich ein sehr schönes Violett. Das Isopurpurin gibt mit Thonerdebeizen feurige, reine, rothe Töne, während das Flavopurpurin ein gelbliches Roth liefert. Der Versandt des Alizarins geschah früher in Büchsen aus Zinklech, doch erwies sich diese Verpackung als unpraktisch, des Kostenpreises halber und weil das Alizarin, selbst wenn völlig neutral, sich nach und nach mit dem Zink verbindet und eine unlösliche, nicht färbende Verbindung liefert. Man versendet deshalb jetzt das Alizarin in Holzfässern, welche wohlfeil herzustellen sind, und in welchen das Alizarin nicht die geringste Veränderung erleidet.

Weitere technisch wichtige Alizarinfarben.

Von anderen Alizarinfarben haben neben dem Alizarin nachstehende Farbstoffe eine gewisse Bedeutung erlangt:

Der Alizarincarmin besteht aus den Salzen der Sulfosäuren des Alizarins und Purpurins. Das Thonerdesalz färbt direkt die ungebeizte Wolle; dasselbe thun auch einige andere Salze. Besser ist es jedoch, die Wolle vorher zu beizen und unter Zusatz von Weinstein mit dem Natronsalz auszufärben. Jede Beize gibt neue Töne. Auf diese Art kann man die verschiedensten Nüancen durch Anwendung der verschiedenen Beizmittel mit dem gleichen Farbstoff erzeugen. Die scharlachrothen Töne können natürlich mit den Farben aus Cochenille, Eosin u. dgl. in Betreff der Lebhaftigkeit nicht concurriren, kommen auch trotz der Billigkeit des künstlichen Alizarins nicht billiger zu stehen, aber sie übertreffen alle anderen durch ihre absolute Widerstandsfähigkeit gegen Licht und Luft. Mit Alizarincarmin gefärbte Flanelle werden nach jeder Wäsche schöner, auch durch die Einwirkung des Schweisses nicht bläulich, wie mit Cochenille gefärbte Stoffe. Auch können sie, ohne an Schönheit zu verlieren, dem Sonnenlichte und dem Einflusse der Witterung unbedenklich ausgesetzt werden, ein Vorzug, der von den übrigen künstlichen Theerfarbstoffen nicht getheilt wird. Für Industrieen, bei denen es auf lichtechte Farben ankommt, Teppichfabrikation, Herstellung von Uniformtuchen u. dgl., ist der neue Farbstoff besonders beachtenswerth.

Das Alizarinblau (ein als Indigersatz in den Handel gebrachter blauer Farbstoff und von C. Graebe 1878 entdeckt) $C_{17}H_{19}NO_4$ bildet sich beim Erhitzen von Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure:

$$C_{14}H_7O_4(NO_2) + C_3H_8O_3 = C_{17}H_{19}NO_4 + 3H_2O + 2O$$

und zwar (nach Liebermann) durch einen Reductionsprocess des Nitroalizarins, durch welchen die Nitrogruppe in eine Azogruppe verwandelt wird. Das Alizarinblau kommt in Form eines dünnen, bräunlich violetten, 10 Proc. Farbstoff enthaltenden Teiges vor. Der Farbstoff ist in Wasser fast unlöslich, in Benzol und Alkohol löst er sich ziemlich schwer mit rother Farbe. Aus der Lösung in Benzol erhält man das Alizarinblau in metallglänzenden blauvioletten Nadeln, welche bei 270° schmelzen und, höher erhitzt, orangerothe, in der Kälte sich wieder zu blauschwarzen Nadeln condensirende Dämpfe bilden. Leichter löst sich das Alizarinblau in Eisessig; doch wird es beim Kochen mit letzterem verändert. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es gleichfalls eine rothe Lösung; wird dieselbe einige Zeit erhitzt und dann mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein blaugefärbter Niederschlag aus, welcher als Farbstoff ungefähr dieselben Eigenschaften besitzt, wie das Alizarinblau. Wichtig ist die Löslichkeit des Alizarinblaus in einer Natriumbisulfitlösung (S. 305). Eine concentrirte Arsensäurelösung von 1,9316 Dichte löst das Alizarinblau sehr leicht mit orangerother Farbe auf. Wird dieser Lösung Glycerin zugefügt, so nimmt sie eine fuchsinrothe Färbung an; wird hierauf erhitzt und dann Wasser zugefügt, so scheidet sich der unveränderte Farbstoff in blauen Flocken wieder aus. Dieses Verhalten gegen Säuren gestattet, aus alten Resten von Druckfarben das Alizarinblau wieder zu gewinnen. In verdünnten Alkalien löst sich der neue Farbstoff mit blauer oder grünblauer Farbe. Nach einiger Zeit, besonders bei Ueberschuss von Alkali, scheidet er sich in Form eines unlöslichen Salzes wieder aus. Mit Kalk-, Baryt- und Strontiansalzen bildet er grünblaue, mit Eisensalzen grünlichblaue, mit Thonerde violettblaue, mit Chromoxyd violette und mit Zinn rothviolette Farblacke. Aehnlich dem Indig lässt sich das Alizarinblau in alkalischer Lösung reduciren. Mit Zinkstaub, unterschwefliger Säure oder Traubenzucker erhält man bei Gegenwart eines Alkalis eine gelbbraune Lösung, aus welcher sich der Farbstoff durch Einwirkung der Luft mit schön blauer Farbe wieder ausscheidet. Ungebeizte Stoffe, in eine Alizarinblauküpe gebracht, färben sich an der Luft blau. Die Küpe selbst ist roth gefärbt und zeigt eine blaue Blume. Nach der Oxydation an der Luft werden die gefärbten Stoffe noch

durch ein kaltes Chlorkalkbad oder durch eine mit Kalk versetzte Lösung von Kaliumchromat genommen. Des hohen Preises wegen hat das Alizarinblau eine allgemeine Anwendung nicht gefunden und zwar um so weniger, als die Induline (vergl. S. 825), die ebenfalls in Form von Küpe (Indulinküpe) verwendet werden können, das Alizarinblau vorläufig entbehrlich machen (J. 1882. 579).

Das Alizarinorange (Nitroalizarin $C_{14}H_7(NO_2)O_4$) wurde zuerst 1874 von Strobel verwendet und zwar bewirkte er dessen Bildung durch Einwirkung nitröser Dämpfe auf die zuvor mit Alizarin gefärbten Stoffe. Später hat namentlich die Badische Anilin- und Sodafabrik den fertigen Farbstoff (dargestellt nach Caro's Patent) in den Handel gebracht. Es wird erhalten, indem man auf das in geschlossenen Kammern zu dünnen Schichten ausgebreitete Alizarin nitröse Dämpfe einwirken lässt, oder auch, indem man Salpetrigsäure in die Lösung von Alizarin in Nitrobenzol einwirken lässt. Es krystallisirt in orangenrothen Blättchen mit grünem Reflex und schmilzt gegen 230°. Da die durch Nitriren entstandene Substanz ihrer Constitution nach noch ein Alizarin ist, so besitzt sie auch noch die meisten Eigenschaften des Alizarins und färbt daher ganz unter den Bedingungen wie das Alizarin die Beize an, aber die Thonerde nun nicht mehr roth, sondern orange.

Das Alizarinbraun, welches mit Ferrocyankalium oder Bleiacetat graue oder olivengefärbte Töne gibt, soll sich bilden, wenn man Alizarinorange mit Aetznatron bei Gegenwart von Zinnsalz oder besser von thioschwefelsaurem Natron erhitzt. Aus der Lösung scheidet sich der braune Farbstoff ab, welcher noch weiter zu reinigen ist.

VI. Farbstoffe aus Cinchonin.

Farben aus Cinchonin. An die aus Theerbestandtheilen erhaltenen Farben schliessen sich unmittelbar die aus gewissen Alkaloiden dargestellten farbigen Abkömmlinge namentlich aus dem bei der Chininfabrikation in grosser Menge abfallenden Cinchonin an. Das Cinchonin wird mit überschüssigem Natronhydrat destillirt, wobei etwa 65 Proc. rohes Chinolin (Chinolinöl) übergeht, welches ein Gemenge ist der homologen Basen

Chinolin	C_9H_7N	Pentahirolin	$C_{13}H_{15}N$
Lepidin	$C_{10}H_9N$	Isolin	$C_{14}H_{17}N$
Kryptidin oder Dispolin	$C_{11}H_{11}N$	Ettidin	$C_{15}H_{19}N$
Tetrahirolin	$C_{12}H_{13}N$	Validin	$C_{16}H_{21}N$

Das Lepidin macht den Hauptbestandtheil aus. Erhitzt man das Chinolinöl mit Jodamyl, so bildet sich eine Verbindung beider, das Amyllepidinjodür, aus welchem durch Behandeln mit Natronlauge ein prächtig blauer Farbstoff, das Cyanin oder Lepidinblau (Chinolinblau) $C_{30}H_{39}N_2J$ entsteht. Letzteres bildet Krystalle mit metallgrünem Glanz und goldgelbem Reflex, die sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösen. Die mit dem Cyanin auf Seide und Wolle erzeugten blauen Farben sind überaus glänzend, doch leider so empfindlich gegen das Licht, dass die Farbe durch direktes Sonnenlicht nach wenigen Stunden schon zerstört ist. Die Bildung des Cyanins lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\underset{\text{Lepidin}}{C_{10}H_9N} + \underset{\text{Jodamyl}}{C_5H_{11}J} = \underset{\text{Amyllepidinjodür}}{C_{15}H_{20}NJ}$$

$$\underset{\text{Amyllepidinjodür}}{2C_{15}H_{20}NJ} + NaOH = \underset{\text{Cyanin}}{C_{30}H_{39}N_2J} + NaJ + H_2O$$

Einen mächtigen Aufschwung haben die Chinolinfarben dadurch erhalten, dass es Skraup (J. 1881. 413) gelang Oxychinoline synthetisch darzustellen. Er erhitzte 1,4 Kilogrm. Ortho-, Meta- oder Paranitrophenol mit 2,1 Kilogrm. eines der drei Amidophenole, 6 Kilogrm. Glycerin von 1,26 spec. Gew. und 5 Kilogrm. Schwefelsäure in 1,848 spec. Gew. auf 130 bis 140°. Nach beendeter Reaction destillirt man die flüchtigen Verunreinigungen mit Wasserdampf ab, neutralisirt mit Natron, destillirt das flüchtige Orthochinolin mit Wasserdampf ab und fällt die übrigen mit Alkali aus.

Nach Angabe der Farbwerke (vorm. Meister, Lucius und Brüning) geht das aus Benzylidenaceton durch Nitriren u. s. w. gewonnene Orthonitrobenzylidenaceton bei der Behandlung mit reducirenden Mitteln in Methylchinolin oder Chinaldin über:

$$C_6H_4 . NO_2 . CH . CH . CO . CH_3 + 3H_2 = C_6H_4 . C_3H_2 . CH_3 . N + 3H_2O.$$

Zur Reduction des Orthonitrobenzylidenacetons eignen sich Zinnchlorür und Salzsäure am besten; auf 20 Th. Orthonitrobenzylidenaceton gebraucht man 75 Th. Zinnchlorür und 75 Th. Salzsäure (von 1,2 spec. Gew.), welche mit derselben Menge Wasser verdünnt ist. Die Bildung des Methylchinolins vollzieht sich unter starker Wärmeentwickelung. Die Reactionsmasse versetzt man mit Kalkhydrat im Ueberschusse und destillirt die neue Base im Wasserdampfstrome ab. Das Methylchinolin, welches zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet werden kann, siedet bei etwa 240° und liefert sehr schön krystallisirende Salze. Es bildet sich ferner aus Anilin und Aldehyd:

$$C_6H_7N + 2C_2H_4O = C_{10}H_9N + 2H_2O + H_2.$$

Nach Döbner und Miller erfolgt die Wechselwirkung der Aldehyde mit dem Anilin stets nach derselben Regel wie beim Acetaldehyd, indem 2 Mol. des Aldehyds mit 1 Mol. Anilin unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Wasserstoff reagiren:

(Acetaldehyd) $2C_2H_4O + C_6H_7N = C_{10}H_9N + 2H_2O + H_2$,
(Propionaldehyd) $2C_3H_6O + C_6H_7N = C_{12}H_{13}N + 2H_2O + H_2$,
(norm. Butylaldehyd) $2C_4H_8O + C_6H_7N = C_{14}H_{17}N + 2H_2O + H_2$,
(Isovaleraldehyd) $2C_5H_{10}O + C_6H_7N = C_{16}H_{21}N + 2H_2O + H_2$,
(Oenanthaldehyd) $2C_7H_{14}O + C_6H_7N = C_{20}H_{29}N + 2H_2O + H_2$.

Da nach den neuesten Untersuchungen das Chinaldin, $C_{10}H_9N$, im Steinkohlentheere neben Chinolin, C_9H_7N, bereits fertig gebildet vorkommt und von letzterem sich trennen lässt, so kann man die zahlreichen Abkömmlinge des Chinaldins auch aus diesem natürlich vorkommenden Chinaldin erzeugen.

Von den zahlreichen sonstigen Chinolinverbindungen und den daraus dargestellten Farbstoffen[1]) mögen nur folgende erwähnt werden.

Nach E. Jacobsen bilden sich beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyridin- oder Chinolinbasen meist gelb gefärbte Condensationspodukte. Gelbe Phtalsäureabkömmlinge liefern Pyridin, Picolin, ferner die höheren Pyridinbasen des Steinkohlentheeres, welche zwischen 130 bis 230° sieden, und die Chinolinbasen des Steinkohlentheeres vom Siedepunkte 230 bis 310°. Auch das Chinaldin sowie die Homologen desselben, welche man durch Behandlung von Toluidin bezieh. Xylidin mit Paraldehyd und Wasser entziehenden Mitteln erhält, sowie die auf entsprechendem Wege aus Naphtylamin dargestellte Chinolinbase, das Naphtochinaldin, geben mit Phtalsäureanhydrid gelbe Farbstoffe.

Zur Darstellung der Farbstoffe wird am besten 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. der betreffenden Pyridin- oder Chinolinbase und 1 Mol. Chlorzink erhitzt. Bei den Steinkohlentheerbasen genügt hierzu eine Temperatur von 200°, während beim Chinaldin und seinen Homologen eine Erhitzung bis etwa 250° erforderlich ist. Nach 5 bis 6 Stunden ist die Reaction beendet. Man trennt dann den gebildeten Farbstoff von dem Chlorzinke sowie der nicht in Reaction getretenen Base und Phtalsäure durch Auskochen mit Salzsäure haltigem Wasser oder auch durch Auflösen der Schmelze in concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser. Die in Wasser unlöslichen Farbstoffe werden darauf durch Krystallisation aus siedendem Eisessig gereinigt.

Die Ueberführung dieser Farbstoffe in wasserlösliche Sulfoverbindungen geschieht am besten durch Auflösen derselben in Chlorsulfosäure, erhitzen auf 100°, Verdünnen der Lösung mit Wasser, Neutralisiren mit Soda oder Kalk und Ausfällen des sulfosauren Salzes durch Kochsalz. Die sulfosauren Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und färben Wolle und Seide ohne Beize. Die Färbungen widerstehen dem Lichte im Allgemeinen sehr gut. Besonders schön und echt ist der aus dem Leukolin, d. h. dem um 235° siedenden Theile des basischen Steinkohlentheeröles, erhaltene Farbstoff, welcher einen rein gelben, der Pikrinsäure ähnlichen Ton besitzt. Man kann auch die Chlorzinkdoppelsalze oder andere Salze der Chinolin- und Pyridinbasen mit Phtalsäureanhydrid erhitzen oder die Sulfosäuren der Basen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink zusammenschmelzen. Letztere Methode liefert direkt lösliche Farbstoffe, aber anscheinend in weniger guter Ausbeute als die zuerst beschriebene. — Das Phtalsäureanhydrid kann ersetzt werden durch Nitrophtalsäure, sowie durch Phtalimid.

1) J. 1872. 697; 1882. 548; 1883. 527 u. 563; 1884. 571; 1885. 532.

Erhitzt man ein Gemenge von Chinolin und Chinaldin mit Benzotrichlorid, so erhält man einen violettrothen, gelb fluorescirenden Farbstoff. Die Bildung dieses Farbstoffes geschieht daher voraussichtlich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CCl_3 + C_9H_7N + C_{10}H_9N = C_6H_5CCl . C_9H_6N . C_{10}H_8N + 2HCl.$$

Zur Herstellung des Azofarbstoffes des Orthooxychinolins werden 1 Mol. desselben und 1 Mol. Natriumhydrat in Wasser gelöst und in einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Sulfanilsäure und 2 Mol. Salzsäure vermischt. In die mit Eis gekühlte Lösung wird hierauf eine 20procentige Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit unter fortwährendem Umrühren eingetragen. Man rührt etwa eine halbe Stunde, lässt darauf 12 Stunden stehen und colirt. Der hierbei gebildete Azofarbstoff ist lebhaft orangefarben, bildet prächtig krystallisirende Alkalisalze, namentlich ist das Kalisalz sehr hübsch. Die aus verdünntem Alkohol in Form kleiner Nädelchen erhaltene Verbindung gab nach dem Trocknen bei 100⁰ Zahlen für die Formel $C_{15}H_{11}N_3SO_4$. — So wie das Orthooxychinolin sind auch seine Isomeren im Stande, mit Diazosalzen Farbstoffe zu bilden. — Sehr schön ist der Azofarbstoff aus Diazosulfanilsäure und Paraoxychinolin, welcher leicht in prächtigen orangegelben Prismen erhalten wird.

Sonstige Farbstoffe.

Kanarin. Ein schöner neuer gelber Farbstoff ist das sog. Kanarin. Zur Herstellung desselben werden nach H. O. Miller in einem irdenen Gefässe 3 Kilogrm. Rhodankalium in 6 Liter heissem Wasser gelöst, 300 Grm. chlorsaures Kalium hinzugefügt und nach Umrühren mit 2,4 Kilogrm. Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird, wenn nöthig, schwach erwärmt, bis die nach einigen Minuten entstehende Reaction (ein leichtes Aufwallen an einzelnen Stellen) sich fast ganz gelegt hat. Dann stellt man das Gefäss in kaltes Wasser und fügt die übrigen 1,2 Kilogrm. chlorsaures Kalium und 3,6 Kilogrm. Salzsäure nach und nach in kleinen Posten hinzu. Die Temperatur des Gemisches muss während der Arbeit auf etwa 80⁰ gehalten werden. Der gebildete orangefarbene Niederschlag wird 3mal mit heissem Wasser durch Abgiessen ausgewaschen, dann auf einem Leinwandseiher gesammelt und bis zur neutralen Reaction ausgewaschen, abgepresst und getrocknet.

Zur Reinigung wird dieses Rohprodukt mit gleichen Theilen Kaliumhydrat und 20 Th. destillirtem Wasser bis zur erfolgten Lösung erhitzt. Die dunkelrothe Lösung wird durch Wolle filtrirt und, wenn sie bis auf 40⁰ abgekühlt ist, mit 20 Th. Aethylalkohol von 90 Proc. versetzt und das Ganze für 24 Stunden auf die Seite gestellt. Der gebildete röthlich orangefarbene, körnig krystallinische Niederschlag der Kaliverbindung des Farbstoffes wird abfiltrirt, abgepresst und getrocknet, das alkoholische Filtrat aber nach Abzug des Alkoholes durch Schmelzen auf Rhodankalium verarbeitet. Um den Farbstoff aus der Kaliumverbindung abzuscheiden, wird diese in 10 Th. Wasser gelöst und die Lösung mit zur Ausfällung des Farbstoffes hinreichender Menge Salzsäure versetzt, der gebildete braune Niederschlag von Kanarin ausgewaschen, abfiltrirt und getrocknet.

Das Kanarin, Persulfocyan, $C_6N_4O_2H_4S_5$, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Säuren; concentrirte Schwefelsäure löst es allmählich unter Bildung von Schwefligsäure. Es zersetzt kohlensaure Alkalien und alkalische Erden unter Bildung von Salzen, $C_6N_4O_2M_2H_2S_5$, von denen die der Alkalien in Wasser löslich sind. Dieselben werden aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol gefällt.

Die wässerigen Lösungen der Kanarinalkalisalze färben Baumwolle ohne vorheriges Beizen von Maisgelb, gelb bis orange. Die Farbe ist sowohl seifen-, wie lichtecht. Zur Herstellung der Farbstofflösungen werden 1 Th. Kanarin, 1 Th. Kaliumhydrat und 400 Th. Wasser bis zur Lösung gekocht, dann wird 1 Th. Olivenseife zugesetzt; oder man löst 2 Th. Kanarinkalium in 400 Th. Wasser und fügt 1 Th. Seife hinzu.

F. Goppelsröder erhielt das Persulfocyan durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Rhodankalium am positiven Pole als orangegelben Niederschlag. Er hat das Kanarin aber auch mit Hilfe der Elektrolyse auf den pflanzlichen und thierischen Fasern selbst gebildet

und gleichzeitig befestigt. Er tränkt das Baumwoll-, Woll- oder Seidenzeug mit einer wässerigen Lösung von Rhodankalium und legt es auf ein die negative Elektrode bildendes Platinblech, indem er eine 8- bis 16fache, mit derselben Lösung getränkte Zeuglage zwischen Blech und Zeugmuster legt, alsdann auf das Zeugmuster ein die positive Elektrode bildendes Platinblech und den Strom durchgehen lässt. Nun wird das Zeug sofort da, wo es von der positiven Elektrode berührt wird, kanariengelb bis dunkelorange gefärbt (J. 1884. 613).

Harnsäurefarben. Unter den zahlreichen Umsetzungsprodukten der Harnsäure findet sich auch die Purpursäure $C_8H_5N_5O_6$, deren Ammonsalz das Murexid $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$, H_2O bildet. Man erhält es durch vorsichtige Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure, Eindampfen der Flüssigkeit und Zusatz von Ammoniak zu dem Rückstande. Es krystallisirt in metallgrünen Blättchen, die sich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe lösen. Das im Grossen dargestellte Produkt besteht aus Murexid, salpetersaurem Ammoniak und braunen Körpern und führt den Namen *Murexide en pâte* oder Purpurcarmin. Es ist ein höchst ausgiebiger Farbstoff (1 Th. Murexid und 1000 Th. Wasser genügt für die dunkelsten Farben). Zum Mordanciren beim Färben und Drucken von Baumwolle, Wolle und Seide verwendet man fast durchweg Quecksilber-, Blei und Zinksalze. Die mit Murexid erzeugten Farben sind lebhaft, glänzend und ziemlich lichtbeständig, äusserst empfindlich aber gegen den Einfluss der Schwefligsäure. In Folge der Einführung der Theerfarben ist die Murexidfärberei gegenwärtig ausser Gebrauch gekommen.

Mercaptofarben. Die im J. 1874 von E. Croissant und L. Bretonnière (in Lavalle) gebrachten neuen Farbstoffe, welche den Namen Mercaptofarben erhalten haben, stellt man dar durch Erhitzen von Sägespänen, Kleie, Stärkemehl u. dgl. mit Natronlauge und Schwefel. Es bleibt eine schwarze poröse Masse von starkem Mercaptangeruch zurück, die sich in Wasser leicht löst und demselben eine schwarz- bis grünbraune Färbung ertheilt. Von allen Metallsalzen wird die Lösung bräunlich oder schwarz gefärbt. Das Färben damit geschieht ihn einfacher Weise. Man imprägnirt den Stoff mit der Farbstofflösung und taucht ihn dann in die siedende Lösung eines Fällungsmittels, worauf die Färbung — ein unbestimmtes Grau oder Grün — vor sich gegangen ist. Diese Farbstoffe werden kaum noch angewendet.

B. *Die im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden Farbstoffe.*

Rothe Farbstoffe.

Rothe Farbstoffe. Krapp. Der Krapp ist die Wurzel der Färberröthe (*Rubia tinctorum* in Süd-, Mittel- und Westeuropa, *R. peregrina* im Orient, *R. mungista* oder Mungeet in Ostindien und in Japan), einer im südlichen Europa und in Asien wachsenden und cultivirten ausdauernden Pflanze. Die Wurzel ist 10 bis 25 Centim. lang, wenig ästig und etwas stärker als ein Federkiel. Sie ist mit einer braunen Decke überzogen, innerlich aber von gelbrother Farbe. Sie kommt theils von der Rinde und der Wurzelfasern befreit, theils gemahlen in den Handel. Im gemahlenen Zustande erscheint sie als ein grobes, rothgelbes, stark und eigenthümlich riechendes Pulver, das sorgfältig gegen Luft- und Lichteinwirkung geschützt, aufbewahrt werden muss. Die beste Sorte des Krapps ist die aus der Levante (Smyrna, Cypern), die unter dem Namen Lizari oder Alizari ungemahlen in den Handel kommt. Der holländische Krapp ist geschält oder beraubt, wenn man mittels der Mühlbeutel die Schale der Rinde und zuweilen selbst den inneren Theil entfernt hat. Ungeschält und unberaubt wird er genannt, wenn er gemahlen worden ist, ohne die Schale der Rinde zu entfernen. Am häufigsten findet sich Krapp aus dem Elsass (Strassburg, Hagenau, Geisselbrunn) und der Provence (Avignon). Unter dem Mullkrapp versteht man die schlechteste Sorte Krapp aus Staub und Abfall bestehend. Die in der Wurzel vorkommende Ruberythrinsäure (früher Xanthin genannt) zerfällt nach Rochleder unter dem Einflusse einer eigenthümlichen, in dem Krapp enthaltenen stickstoffhaltigen Substanz in den eigentlichen Farbstoff des Krapps, in das Alizarin und in Zucker:

$$\underset{\text{Ruberythrinsäure}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + 2H_2O = \underset{\text{Alizarin}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{Zucker}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Das Alizarin krystallisirt aus Alkohol in dunkelgoldgelben Nadeln mit 3 Mol. Wasser, das bei 100° entweicht. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt es in orangerothen Nadeln. Es löst sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether. In den Alkalien löst es sich mit dunkelvioletter Farbe. Calcium- und Baryumsalze bilden in dieser Lösung blaue Niederschläge. Von Thonerdesalzen und von Zinnsalz wird sie roth gefällt (Krapplacke) und von Eisenoxydsalzen violettschwarz. Auf der Eigenschaft des Alizarins, unlösliche gefärbte Metallverbindungen zu erzeugen, beruht die Anwendung des Krapps in der Färberei und dem Zeugdruck. Ausser dem Alizarin findet sich in dem Krapp das Purpurin $C_{14}H_5 . O_2(OH)_3$ = Trihydroxylanthrachinon, welches für sich ohne Färbevermögen, aber in Verbindung mit Alizarin den Färbeprocess unterstützt. In dem ostindischen Krapp *(Rubia mungista)* findet sich neben Purpurin das Munjistin $C_{16}H_{12}O_6$, das sich im Färbeprocess dem Alizarin ähnlich verhält.

Man hatte beobachtet, dass der Krapp von Avignon schönere Farbe gab als der Elsässer Krapp. Dies erklärt sich daraus, dass der erstere reich an Kalk ist, wodurch das schlechte und vergängliche Farben gebende Pseudopurpurin $C_{14}H_4O_2 . CO_2H(OH)_3$ ausgeschieden wird. Elsässischer Krapp enthält wenig Kalk, so dass sich das Pseudopurpurin mit dem Alizarin gleichzeitig auf die Faser niederschlägt. Daher wirkt hierbei ein Zusatz von Kreide vortheilhaft. Durch Zersetzung des Pseudopurpurin-Kalkniederschlages mit Schwefelsäure gewinnt man unter Abspaltung von Kohlensäure Purpurin (vgl. J. 1875. 991).

Krapplack. Krapplack ist eine Verbindung von Alizarin und Purpurin mit basischen Thonerdesalzen; um ihn darzustellen, zieht man ausgewaschenen Krapp mit einer Alaunlösung aus und schlägt die Flüssigkeit durch Natriumcarbonat oder durch Borax nieder, worauf der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet wird. Die Krappblumen *(fleur de garance)* erhält man durch Auswaschen und Gährenlassen des gemahlenen Krapps; sie werden ebenso wie der Krapp angewendet, vor welchem sie den Vortheil besitzen, dass sie durch Erniedrigung der Temperatur des Färbebades nicht an Färbevermögen einbüssen. Das Waschen des Krapps scheint demnach die Entfernung derjenigen Substanz (einer Pektinsubstanz?) zu bewirken, welche unter den letzteren Umständen unlöslich wird. Indem man die Krappblumen mit siedendem Holzgeist extrahirt, den Auszug filtrirt und ihm destillirtes Wasser zusetzt, erhält man einen reichlichen gelben Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird.

Krappblumen.

Azale. Er führt den Namen Azale (von *azala*, einer arabischen Bezeichnung des Krapps) und ist von Frankreich aus zum Färben vorgeschlagen worden. Wahrscheinlich ist dieser Körper nichts anderes als rohes Alizarin. Letzterer Körper, durch Extraction von Krapp oder Garancin erhalten, kommt seit einigen Jahren unter dem Namen Pincoffin in den Handel.

Garancin. Das Garancin (sogenannte Krappkohle) ist ein Präparat aus Krapp, welches die bei der Färberei wirkenden Bestandtheile in einer concentrirteren und leichter ausziehbaren Gestalt enthält. Um es darzustellen, übergiesst man fein gemahlenen, mit Wasser befeuchteten Krapp mit ½ Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Wasser, erhitzt das Gemisch ungefähr eine Stunde lang bis auf 100°, befreit darauf die Masse durch Auswaschen von aller Säure, presst und trocknet sie. Durch die Schwefelsäure werden die der Färberei hinderlichen Substanzen des Krapps zerstört und durch das darauf folgende Auswaschen entfernt, während die Farbstoffe mit zum Theil verkohlten organischen Substanzen zurückbleiben. Im Durchschnitt kann man annehmen, dass 3 bis 4 Th. Krapp durch 1 Th. Garancin ersetzt werden können. Da der Krapp beim Ausfärben seine Farbstoffe nicht vollkommen verliert (man nimmt an, dass nur ⅔ der Farbstoffe ausgenutzt werden), so trennt man die Rückstände durch Filtriren von der Flüssigkeit und behandelt dieselben mit ⅓ ihres Gewichts Schwefelsäure. Die Masse wird dann ebenso wie die Garancine ausgewaschen, aber nicht getrocknet, sondern als feuchter, leicht zu zerbröckelnder Presskuchen verwendet. Sie heisst Garanceux und steht selbstverständlich dem Garancin an Färbevermögen nach. 1 Kilogrm. Garancin ist gleichbedeutend mit 4,5 bis 6 Kilogramm Garanceux. Die im Handel unter dem Namen Colorin vorkommende Substanz ist das weingeistige und zur Trockne verdunstete Extract des Garancins und besteht wesentlich aus Alizarin, mit Purpurin, Fett und anderen in Weingeist löslichen Bestandtheilen des Krapps verunreinigt.

Garanceux.

Colorin.

In Folge der künstlichen Herstellung von Alizarin (S. 830) hat der Krappbau fast vollständig aufgehört.

Rothholz. Mit dem Namen Roth- oder Brasilienholz bezeichnet man mehrere in der Rothfärberei angewendete Hölzer der Gattung *Caesalpinia*. Die beste Sorte ist das Fernambukholz von *Caesalpinia brasiliensis s. crista*, das auswendig gelbbraun, inwendig hellroth, schwer und ziemlich hart ist. Es führt den Namen von

der Stadt Fernambuco in Brasilien, in deren Nähe es häufig wächst. Es kommt ganz und gemahlen in den Handel. Eine schlechtere Sorte ist das Sapanholz (*C. Sapan*), welches in Japan wächst; noch weniger Werth hat das Lima- oder Nicaraguaholz oder *Bois de Ste. Marthe* (*C. echinata*) und das Brasiletholz (*C. vesicaria*). In allen diesen Hölzern findet sich der Farbstoff Brasilin (nach E. Kopp von der Formel $C_{22}H_{18}O_7$, nach Liebermann u. A. dagegen $C_{16}H_{14}O_5$), eine in farblosen kleinen Nadeln krystallisirende Verbindung, deren wässerige Lösung an der Luft, besonders schnell beim Sieden und bei Gegenwart von Alkalien ins Carmoisinrothe übergeht [1]).

In der Färberei wird vermittels des Rothholzes eine schöne rothe, aber keineswegs dauerhafte Farbe erzeugt [2]). Ausserdem gebraucht man es zur Darstellung des Kugellackes, obgleich es in dieser Hinsicht fast vollständig durch die rothen und violetten Theerfarbstoffe ersetzt wird.

Das aus dem Campecheholzextract ausgeschiedene Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$ geht in ammoniakalischer Lösung an der Luft in Hämateïn $C_{16}H_{12}O_6$ über. Mit kalter concentrirter Schwefelsäure bildet dasselbe nach Hummel und Perkin orangegelbe Krystalle der Zusammensetzung $C_{16}H_{11}O_5 . H . SO_4$. Erhitzt man Hämateïn mit Salzsäure von 1,195 spec. Gew. auf 100°, so erhält man Isohämateïnchlorhydrin, $C_{16}H_{11}O_5Cl$, welches mit Wasser eine orangerothe Lösung gibt. Mit Bromwasserstoffsäure erhält man die entsprechende Bromverbindung: $C_{16}H_{11}O_5Br$. Behandelt man diese Verbindungen mit Silberoxyd, so bildet sich das dem Hämateïn isomere Isohämateïn.

Das in entsprechender Weise hergestellte Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, bildet kleine dunkle Krystalle mit grauem Metallglanze, welche mit heissem Wasser eine hell rosenrothe Lösung mit orange Fluorescenz liefern. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure gibt Brasileïn die dem Hämateïn entsprechenden Verbindungen.

Alle diese neuen Verbindungen färben viel stärker als das ursprüngliche Hämateïn und Brasileïn; auch sind die Farben viel beständiger, indem sie Seife und auch einer verdünnten Lösung von Bleichpulver widerstehen, besonders diejenigen, die sich vom Hämateïn ableiten. Während des Färbens wird das Weiss aber beträchtlich befleckt, da, sobald diese Verbindungen in Lösung kommen, sie Säure abspalten, welche die Beize auflöst und sie an die ungebeizten Theile des Tuches heftet. Die neuen Hämateïnverbindungen färben Baumwolle, die mit Alaun gebeizt ist, matt roth, mit starker Eisenlösung schwarz, mit schwacher schieferfarbig und mit einem Gemische von Thonerde und Eisen chokoladefarbig. Die Schwefelsäureverbindungen des Hämateïns jedoch geben Farben mit Thonerde, die röther sind als die anderen. Beim Seifen werden alle diese Farben etwas blauer. Die Brasileïnverbindungen färben auch fast so wie die oben beschriebenen Hämateïnverbindungen; nur sind die Farben etwas heller.

Santelholz. Das Santelholz (Kaliaturholz) kommt als gelbes und rothes im Handel vor. Das rothe stammt von *Pterocarpus Santalinus*, einem auf Ceylon und in Ostindien wachsenden Baume. Man führt es in gespaltenen Scheiten von gradfaserigem Gefüge und dunkelrother, innen hellerer Farbe ein. Der in dem Santelholz enthaltene Farbstoff ist harzartiger Natur und führt den Namen Santalin. Franchimont (1879) gab dem in dem Santelholz enthaltenen

1) Vgl. J. 1881. 415; 1882. 537; 1883. 537; 1884. 521.

2) Man benutzt das Rothholz zur Fabrikation der rothen Tinte. Man nimmt dazu 250 Grm. Rothholz, 30 Grm. Alaun, 30 Grm. Weinstein mit 2 Liter Wasser, kocht die Flüssigkeit bis auf 1 Liter ein und setzt darauf zu der durchgegossenen Flüssigkeit 30 Grm. arabisches Gummi und 30 Grm. weissen Candiszucker. Eine noch schönere und haltbarere Tinte erhält man, indem man 2 Decigramme Carmin in 15 Grm. Aetzammoniakflüssigkeit löst und dazu eine Lösung von 1 Grm. arabischem Gummi in 50 Grm. Wasser setzt. Gegenwärtig stellt man häufig die rothe Tinte mit arabischem Gummi und etwas Alaun versetzten Fuchsinlösungen oder durch Lösen von Aurin (Rosolsäure) in Natriumcarbonat oder einfach mittels Eosin dar. Man bereitet die Eosintinte durch Auflösen von 1 Th. Eosin in 150 bis 200 Th. siedendem Wasser unter Zusatz von etwas arabischem Gummi. Die violette Anilintinte, die verbreitetste von allen Anilintinten, erhält man durch Lösen von 1 Th. wasserlöslichem Anilinblauviolett in etwa 300 Th. Wasser.

Farbstoff die Formel $C_{17}H_{16}O_6$. Man benutzt das Santelholz zu gefärbten Lacken, zur Möbelpolitur, zur Erzeugung von Braun in der Wollenfärberei, zum Rothfärben des Leders, zu Zahnpulver u. s. w. Der gleiche Farbstoff findet sich in dem sogenannten Barwood- oder Camholz, das von *Baphia nitida*, einem in Afrika wachsenden Baume stammt. Dieses Holz soll 23 Proc. Santalin enthalten, während das Santelholz nur 16 Proc. enthält.

Safflor. Der Safflor besteht aus den getrockneten Blumenblättern der Safflorpflanze, Färbedistel *(Carthamus tinctorius)*, eines distelartigen Gewächses (aus der Familie der Synantheren), das in Ostindien, Aegypten, in den südlichen Ländern Europas, zum Theil auch in Deutschland angebaut wird. Der Safflor enthält einen rothen, in Wasser-unlöslichen (Carthamin) und einen gelben, in Wasser löslichen Farbstoff. Je reiner der Safflor von Samen, Spreu u. s. w., je dunkler feuerroth die Farbe, desto besser ist er. Das Carthamin ($C_{14}H_{16}O_7$) oder *Rouge végétale* wird auf folgende Weise dargestellt: Man zieht den Safflor mit einer sehr verdünnten Lösung von Natriumcarbonat aus, taucht in die Lösung Streifen von Baumwolle und neutralisirt das Alkali mittels Essigs oder verdünnter Schwefelsäure. Die roth gefärbten Streifen werden darauf ausgewaschen, mit einer Lösung von Natriumcarbonat ausgezogen und auf Tellern getrocknet (Teller- oder Tassenroth). Das Carthamin erscheint in dünnen Rinden, die im auffallenden Lichte goldgrün, im durchgehenden roth aussehen. Das durch wiederholtes Auflösen und Niederschlagen gereinigte Carthamin führt den Namen Safflorcarmin. Das Carthamin wird mit gepulvertem Talk gemengt, als rothe Schminke angewandt. Der Safflor wird in der Seidenfärberei benutzt. Die erzeugte rothe Farbe ist aber sehr vergänglich. Durch das Auftreten des Safranins, Magdalarothes und Eosins ist der Safflor in den Hintergrund gedrängt worden.

Cochenille. Die Cochenille oder Nopal-Schildlaus besteht aus den getrockneten Weibchen einer Art Schildlaus *(Coccus cacti)*, die auf mehreren Cacteenarten, namentlich auf dem Cochenille-Cactus (der Napalpflanze), wie auch auf *Cactus opuntia* vorkommt, theils auch in besonderen Pflanzungen in Mexico, Centralamerika, Algier, auf dem Kap der guten Hoffnung u. s. w. gezüchtet wird. Die männlichen Thiere sind geflügelt, die weiblichen ungeflügelt. Nach der Begattung werden die weiblichen Thiere eingesammelt, was im Jahre zweimal geschieht, durch heisse Wasserdämpfe oder durch die Hitze eines Backofens getödtet und getrocknet. Man unterscheidet im Handel zwei Sorten, die feine Cochenille oder Mestica, die vorzüglich in Mestek, einer Provinz von Honduras, an den cultivirten Nopalpflanzen gesammelt wird, und die Wald- oder wilde Cochenille, die man von wildwachsenden Cactus sammelt; letztere Sorte ist geringer und findet minder häufige Anwendung (J. 1881. 416; 1882. 535).

Die Cochenille erscheint in kleinen dunkelbraunrothen, zusammengeschrumpften Körnern, an deren Unterseite der Bau der Thiere noch einigermaassen erkannt werden kann. Zuweilen ist sie mit einem weisslichen Staube bedeckt, oft aber ist sie auch glänzend und schwarz. Dieser weisse Ueberzug, welchen man der Cochenille sehr oft durch Talk, Kreide oder Bleiweiss gibt, ist wesentlich eine Wachsart, Coccerin, $C_{30}H_{60}(C_{31}H_{61}O_3)_2$. In der Cochenille findet sich eine eigenthümliche Säure, die Carminsäure, die durch verdünnte Schwefelsäure und andere Mittel in Carminroth (Carmin), welches neben der Carminsäure schon fertig gebildet in der Cochenille sich findet, und Dextrose sich spaltet:

$$\underset{\text{Carminsäure}}{C_{17}H_{18}O_{10}} + 3H_2O = \underset{\text{Carminroth}}{C_{11}H_{12}O_7} + \underset{\text{Dextrose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Das Carmin (im technischen Sinne) stellt man dar, indem man Cochenille mit siedendem Wasser auszieht, die klar abgegossene Lösung mit Alaun versetzt und stehen lässt. Der sich absetzende Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Oder indem man die gepulverte Cochenille mit einer Lösung von Natriumcarbonat auszieht, die Flüssigkeit mit Eiweiss versetzt und sodann durch verdünnte Säuren fällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird bei 30° getrocknet. Er bildet eine vorzügliche Sorte Carmin; die geringeren Sorten, unter die auch der Carminlack und die besseren Kugellacke gehören, bereitet man durch Fällen eines alaunhaltigen Cochenilleauszugs mit Natriumcarbonat, die um so geringer sind, je mehr sie Thonerde enthalten.

Nach Liebermann (J. 1885. 492) ist Carmin eine Thonerde-Kalk-Proteïnverbindung des Carminfarbstoffes. Dadurch wird der Vergleich dieser sehr schönen und echten rothen Verbindung mit dem gleichfalls durch grossen Glanz und Echtheit aus-

gezeichneten Türkischroth nahe gelegt, welches ebenfalls keine einfache Thonerdeverbindung des Krappfarbstoffes (bezieh. des Alizarins und der Purpurine) ist, sondern in dem Tournantöle eine dritte Substanz als wesentlichen Bestandtheil enthält. Dieser Vergleich erweitert sich noch, wenn man sich der Untersuchungen Rosenstiehl's erinnert, nach denen der Grund für den althergebrachten Zusatz der Kreide oder des essigsauren Kalkes zur Krappflotte darin zu suchen ist, dass schönes und echtes Krapproth zu seiner Bildung ausser der Thonerde noch des Kalkes als Beize bedarf, welche sich beide in bestimmtem Verhältnisse später auf dem gefärbten Zeuge vorfinden. Dieses Verhältniss fand Kopp auf türkischroth gefärbten Stoffen wie Al_2O_3 zu $2CaO$, während Rosenstiehl es auf gut krapproth geschönten wie $2Al_2O_3$ zu $3CaO$ feststellte. Berechnet man die obigen im Cochenillecarmin ermittelten Gehalte beider Oxyde, so ergibt sich die überraschende Thatsache, dass sie hier fast genau in demselben Verhältnisse wie im Türkischroth ($Al_2O_3 : CaO + MgO = 1:2$) stehen (vgl. J. 1875. 991).

Carmin dient in grosser Menge zum Druck auf Wolle und gemischten Stoffen, doch hat sich seine Verwendung in Folge der Einführung der Theer- und Azofarben (besonders des Scharlach und des Eosins) wesentlich verringert.

Lac-Dye. Unter Lac-Dye oder Färbelack versteht man einen aus dem Stock- oder Körnerlack gezogenen rothen Farbstoff, mit welchem man fast eben so schön und dauerhaft als mit der Cochenille färben kann. Die in Ostindien vorkommende Lackschildlaus *(Coccus laccae)* sticht in die Zweige gewisser Feigenbäume, die dadurch einen milchigen Saft von sich geben, der die Thiere umgibt und erhärtet. Das Harz ist von dem in den Thieren enthaltenen rothen Farbstoff gefärbt. Man zieht den Lac-Dye aus dem Stocklack durch Natriumcarbonat aus und fällt darauf mit Alaun. Dieser Farbstoff ist von dem der Cochenille nicht sehr verschieden. Ebenso kommt mit demselben der von dem Kermes *(Coccus ilicis)*, von *Coccus polonicus* (Johannisblut) und von *Coccus fabae* überein. Letztere enthalten viel Fett, das durch Auspressen zum Theil entfernt werden kann.

Orseille und Persio. Unter Orseille (Archil), Persio und Cudbear versteht man teigartige Massen, welche als rothe Farbstoffe in den Handel kommen. Man erhält die Orseille, indem man mehrere Flechten *(Roccella tinctoria, R. fuciformis, R. Montagnei, Usnea barbata, U. florida, Lecanora parella, Unceolaria scruposa, Ramalina calicaris, Gyrophora pustulata* u. s. w.) in ein feines Pulver verwandelt und das Pulver mit Harn angerührt der Fäulniss überlässt.

Das durch die Fäulniss des Harnes entstandene kohlensaure Ammoniak wirkt auf die in diesen Flechten enthaltenen Flechtensäuren: Lecanorsäure, α- und β-Orsellsäure, Erythrinsäure, Gyrophorsäure, Evernsäure u. s. w. ein und verwandelt diese stickstofffreien Substanzen unter Aufnahme oder Austreten von Wasser und meist unter Abscheidung von Kohlensäure in Orcin (Dihydroxytoluol) $C_7H_8O_2$ oder $C_6H_3CH_3 . (OH)_2$, welches bei der Einwirkung von Ammoniak und Luftzutritt durch Aufnahme von Stickstoff und Sauerstoff in zwei Farbstoffe $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3$ übergeht, welche man mit dem Namen Orceïn bezeichnet. Diese beiden Körper sind als der wesentliche Farbstoff der Orseille zu betrachten. Letztere erscheint als röthlicher Teig von eigenthümlich veilchenartigem Geruche und alkalischem Geschmacke. Die Bereitung derselben geschah vor dem Aufblühen der Theerfarbenindustrie hauptsächlich in England und Frankreich aus Flechten, die theils auf den canarischen Inseln, zum Theil auch auf den Pyrenäen gesammelt, theils aber auch aus Unter-Californien, Lima und Valparaiso eingeführt werden. Der Persio, Cudbear oder rothe Indig ist ziemlich dasselbe Produkt wie die Orseille. Er wurde früher in Schottland aus den dortigen Flechten dargestellt, später aber in grosser Menge in Deutschland (Stuttgart), Frankreich und England fabricirt. Er erscheint als röthlich violettes Pulver. Zwei Orseillepräparate enthalten die Orseillefarbstoffe im Zustande grosser Reinheit, nämlich der Orseillecarmin und der Orseillepurpur *(Pourpre française)*. Die rothen und violetten Flechtenfarbstoffe sind durch die Theerfarbstoffe fast völlig verdrängt.

Weniger wichtige rothe Farbstoffe. Rothe Farbstoffe von untergeordneter Bedeutung sind die Alkannawurzel *(Anchusa tinctoria)*, dessen Farbstoff, das Alcannin, man in neuerer Zeit zum Rothfärben der rothen Möbelpolitur verwendet, das Drachenblut, ein rothes Harz von *Dracaena draco*, das Harmalaroth aus den Samen der Steppenraute *(Peganum Harmala)* und das Chicaroth oder Carajuru aus den Blättern der *Bignonia chica*, eines in Venezuela wachsenden Baumes.

Blaue Farbstoffe.

Blaue Farbstoffe. Indig. Unter den blauen Farbstoffen steht der Indig oben an, der zwar schon den Römern und Griechen bekannt war und von denselben als Deckfarbe zum Malen benutzt wurde, aber erst seit der Mitte des 16. Jahrhunderts in Europa zum Färben Anwendung fand. In der bedeutendsten Menge findet er sich in den Blättern verschiedener Arten der Anilpflanze *(Indigofera)* aus der Familie der Papilionaceen. Ausserdem ist er enthalten im Waid *(Isatis tinctoria)*, im *Nerium tinctorium*, in der *Marsdenia tinctoria*, im *Polygonum tinctorium*, im *Asclepias tingens* u. s. w. Der Indig ist nicht fertig gebildet in der Pflanze enthalten, sondern entsteht erst, wenn der frisch ausgepresste Saft der Luft ausgesetzt wird. In der frischen Pflanze ist der farblose Grundstoff mit einer Base, mit Kalk oder einem Alkali verbunden, enthalten. Nach Schunck findet sich in der Indigopflanze das Indican, welches sich durch Gährung, so wie durch die Einwirkung starker Säuren in Indigblau und in eine eigenthümliche Zuckerart das Indiglycin spaltet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{62}N_2O_{34}} + 4H_2O = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{Indiglycin.}}{6C_6H_{10}O_6}$$

Der Indig des Handels wird in Ost- und Westindien, in Süd- und Mittelamerika, in Aegypten, Arabien u. s. w. aus der Anilpflanze dargestellt. In Ostindien erhält man auch Indigo aus *Nerium tinctorium.* Zur Gewinnung des Indigs aus den Anilpflanzen benutzt man hauptsächlich folgende fünf Arten: *Indigofera tinctoria*, *I. anil*, *I. disperma*, *I. pseudotinctoria* und *I. argentea.* Die Anilpflanze verlangt ein warmes Klima und einen Boden, dessen Lage vor Ueberschwemmungen geschützt ist. Nach gehöriger Entwickelung der Pflanzen werden dieselben mit einer Sichel dicht am Boden abgeschnitten und darauf in die Indigfabrik gebracht, in der man den Indig auf folgende Weise darstellt: Gewöhnlich sind an dem Orte der Fabrikation zwei grosse Cisternen übereinander gemauert angebracht. Die Pflanzen werden zuerst in die obere, in die Gährungsküpe *(Trempoire)* gebracht und darin mit kaltem Wasser übergossen, so dass das Wasser etwa 10 Centimeter hoch über den Pflanzen steht. Hier gerathen die Pflanzen, nachdem man etwas Kalkmilch (oder in neuerer Zeit nach den Vorschlägen von J. Sassers auf Java Aetzammoniak) hinzugesetzt hat, in Gährung, die unter Entwickelung einer grossen Menge Gas und eines eigenthümlichen Geruches vor sich geht. Die Flüssigkeit nimmt dabei erst eine grüne und dann eine blaue Farbe an. Bei einer Temperatur von 30° ist die Gährung nach 12 bis 15 Stunden beendigt. Darauf lässt man durch einen unten angebrachten Hahn die Flüssigkeit in die zweite Cisterne, die Schlagküpe *(Batterie)* ablaufen, reinigt die erstere von den ausgezogenen Pflanzen, die man trocknet und als Brennmaterial benutzt und legt sofort wieder frische Pflanzen ein, welche auf gleiche Weise behandelt werden. Dieses wird ohne Unterbrechung bis zur Beendigung der Ernte fortgesetzt. Die in der Schlagküpe befindliche Flüssigkeit ist klar, von grünlich gelber Farbe und enthält den Farbstoff aufgelöst. Um ihn daraus abzusondern, wird die Flüssigkeit mit Stöcken oder Schaufeln umgerührt. Der Zweck dieses Schlagens ist, die Indiglösung in vielfache Berührung mit der atmosphärischen Luft zu bringen, wodurch sich der Indig blau färbt, und ferner, das Abscheiden des gebildeten Indigs zu befördern. So wie der Arbeiter wahrnimmt, dass die blauen Farbetheilchen sich vereinigen und sich von der Flüssigkeit trennen, so wird das Umrühren eingestellt, um dem Farbstoffe Zeit zu geben, sich am Boden der Cisterne abzusetzen. Das Niedersinken der Farbetheilchen aus der Flüssigkeit befördert man zuweilen durch Kalilauge oder Kalkwasser. Die Menge des ausgeschiedenen Indigs beträgt von 1000 Th. Flüssigkeit 0,5 bis 0,75 Th. Wenn sich aller Indig abgesetzt hat, zapft man die darüber stehende Flüssigkeit ab und bringt den breiartigen Niederschlag in den sogenannten Sammelkasten, in welchem er von dem überschüssigen Wasser getrennt wird. Darauf wird der Brei in Pressbeutel gebracht, um alles Wasser abtropfen zu lassen, und daraus in hölzerne Kasten geschüttet und getrocknet.

Der im Handel vorkommende Indig ist von tiefblauer Farbe und gibt beim Reiben mit einem harten Körper einen metallglänzenden kupferrothen Strich. Er enthält ausser mineralischen Bestandtheilen eine leimartige Substanz (Indigleim), einen braunen Stoff (Indigbraun), einen rothen Farbstoff (Indigroth) und den eigentlichen Farbstoff, das Indigoblau (Indigotin) $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Nur der Gehalt an letzterem bedingt seinen Werth als Farbematerial. Er beträgt von 20 bis 80 Proc., im Mittel etwa 40 bis 50 Proc.

Die Güte und Aechtheit des Indigs erkennt man an seiner tiefblauen Farbe, Leichtigkeit und seiner Reinheit im Bruche. Auf dem Wasser muss er schwimmen und sich in demselben

völlig zertheilen lassen, ohne einen erdigen und sandigen Bodensatz zu geben. Beim Verbrennen darf er nur eine verhältnissmässig geringe Menge weisser Asche hinterlassen. Beim raschen Erhitzen muss er einen purpurfarbenen Dampf entwickeln und sich in rauchender Schwefelsäure vollständig zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auflösen. Denjenigen Indig, der beim Reiben mit einem harten Körper einen röthlichen kupferfarbenen Schein annimmt, nennt man gefeuerten Indig *(Indigo cuivré)*. — Zum Zweck der Werthermittelung des Indigs bestimmt man zunächst seinen Wassergehalt, indem man eine gewogene Menge desselben bei 100° trocknet; er darf dabei nicht mehr als 3 bis 7 Proc. verlieren. Um die Menge der darin enthaltenen mineralischen Bestandtheile zu erfahren, verbrennt man ferner eine Probe und wägt den Rückstand, der bei guten Sorten 7 bis 9,5 Proc. beträgt.

Einen genauen Maassstab über den Gehalt einer Indigsorte an Indigblau kann man aber nur durch die sogenannte Indigprobe erlangen. Am häufigsten bedient man sich der Chlorprobe. Man löst dazu nach Schlumberger eine gleiche Menge zweier vergleichungsweise auf ihren Werth zu untersuchender Indigsorten in der 10 bis 12fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf und setzt zu einer jeden Lösung eine gleiche Menge Wasser. Zu einer jeden der verdünnten Lösungen setzt man in einem Cylinderglase so lange eine gemessene Chlorkalklösung zu, bis die blaue Farbe des Indigs verschwunden ist. Um einen Schluss aus dieser Probe auf den Gehalt an reinem Indigblau ziehen zu können, stellt man vorher einen Normalversuch mit einem, durch Sublimation aus dem Indig gewonnenen Indigblau an und berechnet aus den erhaltenen Resultaten den eigentlichen Werth der Indigsorten.

Auch mit Kaliumpermanganat (nach Mohr und Elbers) lässt sich der Werth des Indigs bestimmen.

Die genauesten Resultate gibt folgendes von Berzelius empfohlene Verfahren. Man rührt Kalkhydrat und den Indig zusammen, und spült den Brei mit dem übrigen Wasser in eine Flasche. Nachdem die Flasche einige Stunden lang gestanden hat, setzt man Eisenvitriol hinzu und lässt den Niederschlag sich absetzen. Von der darüber stehenden Flüssigkeit zieht man eine Probe ab, welche dem vierten Theil des angewendeten Wassers entspricht, vermischt die abgegossene Flüssigkeit mit etwas Salzsäure und setzt sie dann der Luft aus, bis der reducirte Indig sich wieder in Indigblau verwandelt und als solches abgeschieden hat. Es wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Nach Fritzsche's Indigprobe, welche eben so wie die von Berzelius auf einer Reduction des Indigblau und Wiederoxydation des Indigweiss beruht, reducirt man den Indig mit Dextrose und Aetzkali.

Nach Bolley benutzt man zur Indigprobe eine titrirte Lösung von Kaliumchlorat, welche man zur Auflösung einer gewogenen Menge Indig in Schwefelsäure, die mit etwas Salzsäure versetzt worden ist, setzt. Die angewandte Menge der Lösung von Kaliumchlorat, von welcher bekannt ist, wie viel derselben 100 Th. Indigblau zu entfärben (d. h. in Isatin $C_{16}H_{10}N_2O_4$ überzuführen) vermag, gibt die Menge des in dem Indig enthaltenen Indigblau an (vergl. J. 1885. 529).

Zur spektralanalytischen Werthbestimmung verschiedener Indigosorten werden nach Wolff 0,5 Grm. der zu untersuchenden Probe mit 5 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure nach der von Mohr (vgl. Titrirmethode, 1862 S. 172) angegebenen Weise durch Schütteln mit Granaten und Digestion gelöst und die erhaltene Lösung zu 1 Liter verdünnt. Je nach der mehr oder minder starken Färbung der Lösung wird diese dann entsprechend verdünnt und die Lichtstärke derselben in 1 Centim. dicker Schicht gemessen. Der Extinctionscoefficient der übrig bleibenden Lichtstärke, als Mittel einer Anzahl rasch hinter einander ausgeführter Einzelbestimmungen, multiplicirt mit der Verdünnungszahl, gibt den Extinctionscoefficienten der ursprünglichen Lösung und, da die Extinctionscoefficienten verschieden concentrirter Lösungen desselben Körpers die Ausdrücke für den relativen Gehalt derselben sind, in einfacher Proportion den Procentgehalt an reinem Farbstoff (Indigotin) gegenüber der Normallösung von reinem Indigotin, deren Extinctionscoefficient = 100 gesetzt wird. Es wurden so folgende Ziffern erhalten:

Indigotin von Baeyer	100,00 Proc.
„ sublimirt	82,45
„ krystallisirt von Schuchardt .	79,08
Indigo Java	72,42
„ Bengal fein	63,97
„ Bengal mittel	60,47
„ Guatemala	50,70
„ Madras	23,10
„ Manilla	9,41

Indigblau. Das Indigblau (Indigotin) $C_{16}H_{10}N_2O_2$ kann aus dem Indig durch Sublimation, oder durch Oxydation des in der Küpe befindlichen und darin gelösten Indigweiss dargestellt werden. Wenn man Indigblau bei Gegenwart eines freien Alkalis mit oxydirenden Mitteln zusammenbringt wie mit Eisenvitriol, schweflig- und hydroschwefligsauren Salzen, mit Zinkstaub und Kalk u. dgl., so bildet sich meist unter Wasserzersetzung Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Auf dieser Reduction des Indigs beruht zum Theil seine Anwendung in der Färberei. Durch die Einwirkung oxydirender Mittel wie Uebermangansäure, Chlor- und Chromsäure, ein Gemenge von Ferricyankalium mit Natron, Kupferoxyd u. dgl. geht das Indigblau in lösliches Isatin $C_{16}H_{10}N_2O_4$ über. — Das Indigblau löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Alkalien und verdünnten Säuren, dagegen ist es löslich in Anilin, Benzol, Toluol, Chloroform, Phenol, Kreosot, Amylalkohol, Nitrobenzol, Aceton, Chloralhydrat, Stearinsäure, Paraffin und hochsiedendem Petroleum; es löst sich ferner in concentrirter Schwefelsäure und bildet mit derselben die Indigodisulfosäure $(C_{16}H_8N_2O_2(HSO_3)_2)$. Durch Fällen derselben mit Kaliumcarbonat erhält man das indigodisulfosaure Kalium $C_{16}H_8N_2O_2(KSO_3)_2$ oder den Indigcarmin oder blauen Carmin *(Indigo soluble)* als tiefblauen Niederschlag, der sich in 140 Th. kaltem Wasser löst. Man benutzt den Indigcarmin in der Wasser-, seltener in der Oelmalerei; in Vermischung mit Stärke, und mit Hülfe eines Bindemittels in Täfelchen geformt, bildet er das Wasch- oder Neublau, das gleich dem Ultramarinblau zum Bläuen der Wäsche u. dgl. angewendet wird.

Indigproduktion. Die Produktion von Indig beläuft sich auf 4450 Tonnen, davon kommen auf

Bengalen, Audh, Manilla, Madras .	3500 Tonnen
Java	300
Central-Amerika und Columbia .	550
die übrigen Länder	100
	4450 Tonnen.

Künstlicher Indigo[1]). Durch die Untersuchungen von A. Bayer ist es ermöglicht Indigo künstlich herzustellen und ihn damit unter die Reihe der Theerfarben zu stellen.

Zur Gewinnung des Indigos behandelt man Orthonitrobittermandelöl mit Essigsäureanhydrid:

$$C_6H_4.NO_2.COH + CH_3COOH = C_6H_4.NO_2.CH.CHCOOH + H_2O.$$

Das durch Behandeln der so gewonnenen Orthonitrozimmtsäure erhaltene Dibromid gibt mit alkoholischer Kalilauge:

$$C_6H_4.NO_2(CHBr)_2COOH + 3KOH = C_6H_4.NO_2.C_2.COOK + 2KBr + H_2O$$

orthophenylpropiolsaures Kalium, aus welchem Salzsäure die Orthophenylpropiolsäure ausfällt. Oder es wird Benzolchlorid mit essigsaurem Natrium erhitzt:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2CH_3.COONa = C_6H_5.CH.CH.COOH + 2NaCl.CH_3.COOH.$$

Die so erhaltene Zimmtsäure wird nitrirt und wie oben in Orthonitrophenylpropiolsäure, kurz Propiolsäure genannt, übergeführt, welche durch Reductionsmittel in Indigblau übergeht:

$$2C_9H_5.NO_2.O_2 + 2H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Ferner lassen sich die Aether der Orthonitrophenylpropiolsäure mit alkalischen Reductionsmitteln in Indogensäureäther verwandeln:

$$C_8H_4.NO_2.CO_2.C_2H_5 + 2H_2 = C_8H_6NO(CO_2.C_2H_5) + H_2O.$$

Orthonitrophenylpropiolsäureäther, $C_8H_4.NO_2.CO_2.C_2H_5$, wird z. B. mit überschüssigem Ammoniumsulfhydrat unter Vermeidung einer zu starken Erwärmung digerirt, bis keine fernere Einwirkung stattfindet. Die Mischung wird angesäuert und filtrirt; dem unlöslichen Rückstand entzieht man durch wiederholte Behandlung mit verdünnten Alkalien den Indogensäureäthyläther, $C_8H_6NOCO.C_2H_5$, welcher sich aus den alkalischen Auszügen auf Zusatz von Säure abscheidet. — Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Orthonitrophenylpropiolsäureäther entsteht der damit isomere Isatogensäureäther. Zur Darstellung desselben wird 1 Th. Orthonitrophenyl-

1) J. 1880. 770; 1881. 434; 1882. 565; 1883. 560; 1884. 566; 1885. 528.

propiolsäureäther in 10 bis 12 Th. concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung eingetragen und die entstandene dunkelrothe Lösung mit Wasser gefällt. Der sich abscheidende Isatogensäureäther kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115° erhalten werden. Durch saure Reductionsmittel, z. B. Zink und Salzsäure, wird Isatogensäureäther in Indogensäureäther übergeführt.

Indogensäureäther liefert durch Verseifung mit Säuren und Alkalien Indogensäure:

$$C_8H_6NO . CO_2 . C_2H_5 + H_2O = C_8H_6NO . CO_2H + C_2H_6O.$$

Indogensäureäther wird zu diesem Zwecke in die 3 bis 5fache Gewichtsmenge eines bei 160 bis 180° schmelzenden Natronhydrates eingetragen, bis kein ferneres Aufschäumen von Alkoholdämpfen wahrnehmbar ist. Das entstandene Produkt wird unter Abkühlung in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure eingetragen und die ausgeschiedene freie Indogensäure filtrirt. Die Indogensäure, $C_8H_6NO . CO_2H$, schmilzt bei 122 bis 123° unter starker Gasentwickelung. In reinem und trockenem Zustande ist dieselbe weiss und färbt sich nur langsam blau. In verdünnter alkalischer Lösung geht sie bei Berührung mit Luft oder bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel vollständig in Indigoblau über.

Aus Indogensäure entsteht durch Kohlensäureabspaltung Indogen:

$$C_8H_6NO . CO_2H = C_8H_7NO + CO_2.$$

Beim Kochen von Indogensäurelösungen oder bei vorsichtigem Schmelzen scheidet sich unter Kohlensäure-Entwickelung das Indogen, C_8H_7NO, als Oel ab. Dasselbe ist etwas in heissem Wasser mit gelblich grüner Fluorescenz löslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Behandelt man eine concentrirte Lösung von Indogen in Kali mit pyroschwefelsaurem Kali, so erhält man eine Lösung des bekannten indoxylschwefelsauren Kalis.

Indogensäureäther, Indogensäure und Indogen liefern bei Einwirkung von verdünnten Säuren und Alkalien unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes und anderer Oxydationsmittel Indigoblau. In Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen die Sulfosäuren des letzteren. Eine Lösung von Indogensäureäther in Schwefelsäure liefert z. B. beim Erwärmen auf 100° die Sulfosäuren des Indigoblau, welche sich aus der mit Wasser verdünnten Lösung auf bekannte Weise abscheiden lassen. Indogensäure oder Indogen gehen in Berührung mit Ammoniak und atmosphärischem Sauerstoff in der Kälte schnell und glatt in Indigo über. Diese Farbstoffbildung lässt sich auch auf der Zeugfaser vornehmen:

$$2C_8H_6NO . CO_2H + O_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O + CO_2.$$

Indigoblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, bildet sich auch durch Zusatz von sauren Oxydationsmitteln, wie Eisen- oder Kupferchlorid, zu den Auflösungen von Indogensäure oder Indogen. Auf Zusatz von Isatin, $C_8H_5NO_2$, zur Indogenlösung scheidet sich das dem Indigoblau isomere Indirubin ab:

$$C_8H_7NO + C_8H_5NO_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2O.$$

Gnehm behandelte Dichlorbenzaldehyd $C_7H_4Cl_2O$ mit 15 Th. Salpeterschwefelsäure und erhielt ein Nitroprodukt, welches mit Aceton und Natronlauge Chlorindigo lieferte. — Tetrachlorindigo ist in seinem Aeussern wie im Verhalten gegen Reagentien dem gewöhnlichen Indigoblau sehr ähnlich. Reducirende Substanzen liefern Tetrachlorindigweiss; die Herstellung und Anwendung einer Küpe ist jedoch mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, denn die Reduction erfolgt mit den gewöhnlichen Reductionsmitteln nicht so leicht und das gebildete Indigweiss scheint schwerer in alkalischen Flüssigkeiten löslich zu sein, wie das gewöhnliche. Immerhin ist es gelungen, die Schwierigkeiten so weit zu heben, dass befriedigende Küpenfärbungen ausgeführt werden können. — Ebenso erfolgt die Bildung von Carmin nicht so einfach, wie bei Anwendung von gewöhnlichem Indigo. Es ist erforderlich, mit ziemlich viel anhydridhaltiger

Schwefelsäure und bei höherer Temperatur zu arbeiten, als dieses sonst der Fall ist. Auch färbt dieser Chlorindigocarmin nicht so lebhaft und nicht so ächt wie das Handelsprodukt.

Leider gestatten bis jetzt weder diese, noch eine ganze Anzahl weitere Verfahren Indigo so billig herzustellen als den natürlichen Indigo; sobald dieses gelingt, wird der aus Theer hergestellte Indigo den Bau der Indigopflanze ebenso verdrängen als Alizarin den Krapp beseitigt hat. Zur Zeit wird nur Propiolsäure verwendet (S. 844).

Campecheholz. Das unter dem Namen Campecheholz oder Blauholz angewendete Farbeholz besteht aus dem von Rinde und Splint befreiten Kern des Stammes von dem Blauholzbaum *(Haematoxylon campechianum)*, der in Centralamerika einheimisch ist und auf den Antillen angepflanzt wird. Der färbende Bestandtheil des Blauholzes ist das Haematoxylin $C_{16}H_{14}O_6$, ein in blassgelben, durchsichtigen, glänzenden Nadeln krystallisirender Körper, der an sich kein Farbstoff, sondern eine Farbstoff erzeugende Substanz ist, welche gefärbt erscheint, wenn man sie mit starken Alkalien, namentlich Ammoniak und Sauerstoff in Berührung bringt. Die Lösung des Haematoxylins in Wasser ist farblos, geht aber, wie bereits S. 839 bemerkt, durch die geringste Menge Ammoniak in purpurrothes Hämateïn über. Beim Schmelzen mit Aetzkali bildet das Haematoxylin (nach Reim) Pyrogallol.

Man benutzt das Blauholz zum Blau- und Schwarzfärben. Das Schwarz wird mit Hülfe von Eisen-, Chrom- und Vanadinbeizen erzeugt. Häufig stellt man jetzt Blauholzextract in fester und flüssiger Form dar; bei der Fabrikation desselben ist zu berücksichtigen, dass das Haematoxylin sich unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft oxydirt und verändert; es muss deshalb Zutritt der Luft vermieden und das Abdampfen in Vacuumpfannen bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden. Es ist zuweilen durch Kastanienholzextract und durch Melasse verfälscht. Anstatt des Blauholzextractes kommt seit 1880 von Lyon aus ein Präparat unter dem Namen Haematin *(hématine)* vor, welches wesentlich ein unreines (wahrscheinlich durch Extraction des Blauholzes mit Aether erhaltenes) Haematoxylin ist. 15 Kilogrm. Haematine sollen in der Wirkung ungefähr 100 Kilogrm. bestem Blauholz äquivalent sein.

Lakmus. Der Lakmus (Tournesol) findet nicht in der Färberei, wohl aber zum Bläuen des Kalkes, zum Bestreichen der bekannten Reagenspapiere, zum Rothfärben des rothen Champagners u. s. w. häufig Anwendung. Man erhält ihn auf dieselbe Weise und aus denselben Flechten wie die Orseille und den Persio, nur wendet man neben den ammoniakalischen Flüssigkeiten auch die Potasche an. Der Unterschied bei der Bereitung besteht nur darin, dass hier die Gährung und Oxydation weiter vorgeschritten und der rothe Farbstoff (Orcin) in einen blauen, Azolitmin, umgewandelt worden ist:

$$C_7H_8O_2 + NH_3 + 2O_2 = C_7H_7NO_4 + 2H_2O.$$

Die gegohrene Masse wird mit Gyps und Kreide gemengt, und in Würfel geformt in den Handel gebracht.

Einen andern auch Tournesol genannten Farbstoff enthalten die im südlichen Frankreich fabricirten Bezetten oder Tournesolläppchen, mit dem Safte des Krebskrautes *(Croton tinctorium)* gefärbte Läppchen, die durch Ammoniak purpurroth oder dunkelgrün gefärbt sind. Man verwendet diese Farbe in Holland zum Färben der Käse, von Backwerk, Eingemachtem und Liqueuren, als Schminke und früher zum Färben des blauen Zuckerpapiers.

Gelbe Farbstoffe.

Gelbe Farbstoffe. Gelbholz. Das Gelbholz (gelbes Brasilienholz, Cubaholz, alter Fustik) ist das Holz des Färbermaulbeerbaumes *(Morus tinctoria, Maclüra aurantica)* und wird als Kern des Stammes vorzüglich von Cuba, Domingo und Haiti eingeführt. Es ist von gelber, stellenweise von gelbrother Farbe. Die Ursache dieser Farbe ist ein krystallisirbarer, farbloser Körper, das Morin $C_{12}H_8O_5$, das sich im Holze mit Kalk verbunden vorfindet, und eine eigenthümliche Gerbsäure, die Moringerbsäure (auch Maclurin genannt; ihre Formel ist $C_{13}H_{10}O_6$), die man in der Masse des Gelbholzes neben Morin oft in grosser Menge abgelagert findet. Das Morin wird an der Luft und unter dem Einflusse der Alkalien gelb gefärbt. Das Maclurin spaltet sich unter dem Einflusse von Aetzkali in Phloroglucin und Protocatechusäure. — Das Gelbholz wird zum Gelbfärben und seines grossen Gehaltes an Gerbsäure wegen auch zum Schwarzfärben benutzt. Das im Handel vorkommende Extract führt den Namen Cubaextract.

Fisetholz. Das Fisetholz, Fustikholz, ungarisches Gelbholz, ist ein grünlichgelbes, braun gestreiftes Holz, das von dem Gerber- oder Perückenbaum *(Rhus Cotinus)*, einem

im südlichen Europa wachsenden strauchartigen Gewächse, stammt. Es enthält einen eigenthümlichen Farbstoff, das Fustin oder Fisetin (nach J. Koch in Zürich von der Formel $C_{15}K_{10}O_6$) und namhafte Mengen einer von dem Tannin verschiedenen Gerbsäure. Das Fustin liefert bei der Spaltung neben Zucker Quercetin.

Orlean. Der Orlean ist ein gelblichrother Farbstoff, der früher vorzugsweise zum Färben der Seide Anwendung fand, gegenwärtig aber nur noch zum Färben der Butter und Firnisse verwendet wird. Er kommt in Form eines steifen Teiges in dem Handel vor und wird in Südamerika, West- und Ostindien aus der Frucht der *Bixa Orellana* dargestellt. Nach Chevreul finden sich in dem Orlean zwei Farbstoffe, von denen der eine von gelber Farbe in Alkohol und Wasser löslich ist, während sich der andere von rother Farbe leicht in Alkohol, nicht aber in Wasser löst. Letzterer hat nach Piccard die Formel $C_5H_6O_4$.

Gelbbeeren. Die Gelbbeeren, Avignonkörner, persische Beeren, Kreuzbeeren *(Grains d'Avignon)*, sind die Früchte von *Rhamnus infectorius*, *Rh. amygdalinus*, *Rh. soxatilis*, und werden aus der Levante oder dem südlichen Frankreich und Ungarn eingeführt. Die Grösse dieser Beeren ist sehr verschieden, man unterscheidet im Handel grosse und volle von heller Olivenfarbe, und kleinere, runzelige und dunkelbraune. Die ersteren sind vor ihrer vollständigen Reife eingesammelt worden, die anderen sind längere Zeit an den Aesten geblieben. Man trifft in den Gelbbeeren einen schönen goldgelben Farbstoff, das Chrysorhamnin, und einen olivengelben, das Xanthorhamnin. Ersteres ist nach Bolley identisch mit dem Quercetin. Man benutzt die Gelbbeeren in der Kattundruckerei, zum Färben von Papier, zur Fabrikation von Lackfarben u. dgl.

Curcuma. Die Curcuma (Gelb- oder Gilbwurzel) ist die getrocknete Wurzel von *Curcuma longa* und *C. rotunda*, einer in Ostindien, Java u. s. w. häufig angebauten Pflanze aus der Ordnung der Scitamineen. Sie kommt entweder in eirunden Knollen oder in flachgedrückten Stücken von schmutziggelber Farbe vor. Der Farbstoff darin, das Curcumin $C_8H_{10}O_2$, ist von gelber Farbe, sehr wenig haltbar und wird durch Alkalien rothbraun gefärbt.

Wau. Der Wau oder das Gelbkraut besteht aus dem Kraut und den Stengeln der *Reseda luteola*, die in südlichen Ländern wild wächst, häufig aber auch behufs der Färberei angebaut wird. Der französische Wau wird für den besten gehalten. Der darin enthaltene Farbstoff ist das Luteolin.

Quercitron. Unter Quercitron versteht man die von der Oberhaut befreite und gemahlene Rinde der in Nordamerika einheimischen Färbereiche *(Quercus tinctoria)*. Er ist von heller Farbe und enthält ausser einem gelben Farbstoff, dem Quercitrin $C_{33}H_{30}O_{17}$ Gerbsäure. Das Quercitrin spaltet sich beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Zucker (Isodulcit von der Formel $C_6H_{10}O_5$) und Quercetin $C_{27}H_{18}O_{12}$, ein citronengelbes Pulver, das unter dem Namen Flavin im Handel vorkommt. Wegen der Schönheit der Farbe wird das Quercitron neben der Pikrinsäure häufiger als jeder andere gelbe Farbstoff in allen Zweigen der Färberei angewendet.

Von den übrigen Färbmitteln seien erwähnt die Scharte *(Serratula tinctoria)*, der Färbeginster *(Genista tinctoria)*, das Wongshy (chinesische Gelbschoten), die Samenkapseln der Früchte von *Gardenia florida*, einer Pflanze aus der Familie der Rubiaceen, die Purée oder das *Jaune Indien*, ein aus Ostindien eingeführter Farbstoff ungewissen Ursprungs, der aus dem Magnesiasalze der Euxanthinsäure (vielleicht aus dem Resorcin künstlich darstellbar) besteht, und das Morindagelb aus der *Morinda citrifolia*. Seit der Einführung der gelben Theerfarben (Chrysoïdin, Tropaeolin, Pikrinsäure, Victoriagelb u. dgl.) sind die vegetabilischen gelben Farbstoffe zum grössten Theile entbehrlich geworden.

Braune, grüne und schwarze Farben. Die braunen Farben werden, wenn man von braunen Theerfarben absieht, durch Mischung von Roth, Gelb und Blau, oder von Gelb oder Roth mit Schwarz (Mischbraun) zusammengesetzt. Häufig färbt man auch braun mit oxydirenden Mitteln (Kaliumbichromat, Ammonvanadat) und gerbstoffhaltigen Pigmenten wie Weiden-, Eichen-, Kastanien-, Wallnussrinde, namentlich mit Catechu, dem Extract aus dem Holze der *Areca* und *Acacia catechu* u. s. w. Letzteres Braun heisst Chemischbraun oder Havannabraun. Das Bisterbraun wird durch Manganhydrat erzeugt; die zerstörende Wirkung des Manganoxydes auf die Baumwollfaser ist nicht ausser Acht zu lassen. Schwarz wird erzeugt durch gerb- oder gallussaures Eisenoxydul-Oxyd oder durch Kaliumchromat und Blauholzabkochung [1]) oder endlich durch Anilinschwarz (vgl. S. 818). Grün wird hervorgebracht durch

1) Eine schwarze Farbenbrühe ist auch die gewöhnliche Schreibtinte, die wesentlich aus gerb- und gallussaurem Eisenoxydul und Oxyd besteht, welches letztere durch arabisches Gummi in der Flüssigkeit suspendirt gehalten wird. Eine gute schwarze Tinte lässt sich nach folgender Vorschrift darstellen: Man zieht 1 Kilogrm. zerstossene Galläpfel und 150 Grm. Blauholz mit 5 Liter heissem Wasser aus, löst 600 Grm. arabisches Gummi in $2^1/_2$ Litern Wasser und

Mischen von Gelb und Blau oder durch Chinesisch Grün oder Lokao aus *Rhamnus chlorophorus* und *Rh. utilis* und durch das Saft- oder Blasengrün aus den Beeren des Kreuzdornes (*Rhamnus catharticus*). Die grünen vegetabilischen Farbstoffe haben gleichfalls den grünen Theerfarbstoffen (besonders dem Methylgrün und dem Malachit- und Bittermandelölgrün) das Feld räumen müssen.

Untersuchung der Farbstoffe.

Untersuchung der Farben.

Die Untersuchung der Farbstoffe wird namentlich beschrieben von Schultz und Benedikt in ihren bereits erwähnten Werken, Joffre (J. 1883. 610) und O. N. Witt[1]). Letzterer hebt hervor dass die in Handel kommenden Farbstoffe häufig Gemenge sind. Derartige Gemische lassen sich dadurch erkennen, dass man das Pulver auf mit Wasser oder Alkohol befeuchtetes Fliesspapier streut und die durch Ausfliessen der gelösten Farbstoffe gebildeten Färbungen vergleicht. Azofarben werden auf reine concentrirte Schwefelsäure gestreut und die Farbbildungen beobachtet. Wo diese Proben nicht ausreichen, führt man in einem Reagengläschen mit kleinen Bäuschchen von Kammwolle Probefärbungen aus. Liegen Gemische vor, so ist das erste Bäuschchen anders gefärbt als das letzte.

Will man die mit der Farbbase verbundene Säure, finden so fällt man die Lösung mit Ammoniak und prüft das Filtrat. Bei der Prüfung auf Basen fällt man mit rauchender Salzsäure oder, wo dieses nicht ausreicht, wird verascht. Ammoniak erkennt man in bekannter Weise mit Natron.

Von den Verfälschungsmitteln werden Dextrin und Kochsalz an der Unlöslichkeit in Alkohol erkannt, Glaubersalz und Bittersalz durch Fällen der Lösung mit reinem Chlornatrium und Prüfen auf Schwefelsäure. Die Unterscheidung der einzelnen Farbstoffe ergibt sich aus folgender Tabelle:

500 Grm. Eisenvitriol für sich in einigen Litern Wasser. Darauf giesst man den Galläpfel- und Blauholzauszug mit der Lösung des Gummi und des Eisenvitriols zusammen, setzt einige Tropfen Nelken- oder Gaultheriaöl und so viel Wasser hinzu, dass die Gesammtmenge der Flüssigkeit 16 Liter beträgt. Tannin-Tinte erhält man durch Lösen von 12 Grm. Tannin, 40 Grm. Eisenvitriol und 50 Grm. arabischem Gummi in 1 Liter siedendem destillirtem Wasser. Die Eisentinte hat ausser der unangenehmen Eigenschaft, Stahlfedern anzugreifen, noch den Fehler, dass die damit geschriebene Schrift, wenn auch oft nach sehr langer Zeit, gelb wird. Daher verdient der Ersatz der Eisensalze durch Ammonvanadat (Vanadintinte) alle Beachtung. Im Jahre 1848 hat Runge an eine Tinte erinnert, die von Th. Leykauf in Nürnberg erfunden und schon vor Jahren von C. Erdmann in Leipzig verbessert und eingeführt worden ist. Die Tinte besteht aus 1000 Th. Blauholzabkochung (1 Th. Holz auf 8 Th. Wasser) und einem Theil gelben Kaliumchromat, zu welcher man etwas Quecksilberchlorid setzt. Diese Tinte empfiehlt sich durch ungemeine Wohlfeilheit, Schönheit und Dauerhaftigkeit; das färbende Princip darin ist eine Verbindung von Hämateïn und Chromoxyd. Das Chromat lässt sich in dieser Tinte durch Vanadat ersetzen. Zur Bereitung der sogenannten Alizarintinte (von Leonhardi) zieht man 42 Th. Galläpfel und 3 Th. Krapp mit Wasser aus, so dass 120 Th. Flüssigkeit entstehen, zu welcher man setzt 1,2 Th. schwefelsaure Indiglösung, 5,2 Th. Eisenvitriol und 2 Th. holzessigsaure Eisenlösung. — Die röthlich-blaue Tinte von Rouen (*Encre rouennaise*), die als Surrogat der schwarzen Tinte in Frankreich namentlich häufige Anwendung findet, besteht aus einer Abkochung von 750 Grm. Blauholz, 35 Grm. Alaun und 31 Grm. arabischem Gummi mit 5 bis 6 Litern Wasser. Gewisse Beachtung verdient die Indulintinte von Coupier und Collin (J. 1873. 841; 1875. 1006), die man einfach durch Auflösen von Indulin in 50 Th. Wasser erhält. Die Copirtinten (vgl. J. 1875. 1007) sind im Grunde nichts weiter als gewöhnliche Tinten, die aber concentrirter sind und grössere Mengen von Gummi und auch Zucker enthalten. Das Schimmeln der Tinte soll durch Zusatz von etwas Chininsulfat oder von Salicylsäure verhütet werden können; besser ist Phenolzusatz. Waschechte Zeichentinte (für Wäsche) ist entweder wesentlich Silberlösung (vgl. S. 150) oder auf dem Gewebe selbst mittels Ammonvanadat erzeugtes Anilinschwarz (Jetolin, Nigrosin, vgl. S. 818).

1) Chem. Industrie 1886 S. 1.

A. Rothe Farbstoffe.

I. Der Farbstoff ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser ebenfalls, oder doch sehr schwer löslich; dagegen löst er sich leicht in Alkohol.

1. Die alkoholische Lösung ist lachsroth, ohne jede Fluorescenz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothviolett Carminaphte.

2. Die alkoholische Lösung ist blauroth und zeigt eine intensive orangerothe Fluorescenz. Spectroscopisch betrachtet zeigt dieselbe ein breites Absorptionsband, welches den gelben und grünen Theil des Spectrums völlig auslöscht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grünlichgrau. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sie sich roth und lässt später einen rothvioletten Niederschlag fallen Magdalaroth (Naphtalinrosa).

3. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem ziemlich leicht löslich. Das Verhalten der alkoholischen Lösung ist wie bei Magdalaroth, nur das Absorptionsband liegt etwas weiter nach rechts, so dass ein Theil des Gelb erhalten bleibt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist farblos, beim Verdünnen bringt jeder Tropfen Wasser eine intensive Rothfärbung hervor, welche beim Umrühren verschwindet. Bei genügender Verdünnung wird die ganze Flüssigkeit tief fuchsinroth . Chinolinroth.

4. Die alkoholische Lösung fluorescirt ebenfalls, aber die Fluorescenz ist mehr grünlich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist citronengelb bis orange und zeigt beim Verdünnen keinen auffallenden Farbenwechsel Spritlösliche Eosine.

5. Die alkoholische Lösung ist düsterblauroth. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün, beim Verdünnen blauroth werdend Rhodindine (Induline der Naphtalinreihe).

II. Der Farbstoff ist schon in kaltem Wasser mehr oder weniger löslich, reichlich in kochendem.

a) Die Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge gefällt.

Basische Farbstoffe.

1. Die wässerige Lösung ist blauroth, wird auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure gelbbraun. Natriumacetat stellt die rothe Farbe wieder her. In einer verdünnten, mit Ammoniak versetzten Lösung, welche nur blassroth ist, färbt Wolle sich beim Kochen intensiv roth. Zinkstaub entfärbt die wässerige Lösung dauernd. Das feste Produkt besteht entweder aus deutlichen grünen Krystallen oder doch aus einem metallisch grünen Pulver, welches sich in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löst Fuchsin (Rubin, Magenta, Anilinroth).

2. Lösung blauroth. Ammoniak fällt orangefarbene Flocken, welche von Aether mit gelber Fluorescenz roth aufgenommen werden. Lösung in concentrirter Schwefelsäure grün, beim Verdünnen durch blau und violett in roth übergehend Toluylenroth[1]).

b) Die Lösung wird durch Natronlauge nicht gefällt.

Saure Farbstoffe oder basische Farbstoffe der Saffraninklasse.

1. Beim Zusatz von Natronlauge zur wässerigen Lösung tritt Farbenwechsel ein, die Flüssigkeit wird intensiv blau. Lösung in Schwefelsäure bräunlichgelb, beim Verdünnen etwas röther werdend . Galleïn.

2. Die wässerige Lösung zeigt auf Zusatz von Alkohol eine deutlich graugelbe Fluorescenz. Säurezusatz bewirkt keine Fällung. Zinkstaub entfärbt, aber bei Luftzutritt tritt die ursprüngliche Färbung sofort wieder ein. Lösung in Schwefelsäure grün, beim Verdünnen durch blau in roth übergehend Saffranin und Saffranisol.

3. Die wässerige Lösung ist reinroth und zeigt eine grüngelbe Fluorescenz, welche um so deutlicher hervortritt, je stärker man mit Wasser verdünnt. Säurezusatz fällt orangegelbe Flocken, welche sich in Aether lösen. Die ätherische Lösung ist reingelb, ohne Fluorescenz. Lösung in concentrirter Schwefelsäure reingelb Eosin.

4. Die wässerige Lösung ist mehr bläulichroth und zeigt keine Fluorescenz. Säuren fällen strohgelb, Aether löst mit derselben Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst goldgelb. Zinkstaub, in die mit Ammoniak versetzte Lösung eingetragen, entfärbt. Die entfärbte Lösung auf Fliesspapier getröpfelt, wird sofort durch Luftzutritt intensiv blauroth . Eosinscharlach (Bromnitrofluoresceïn).

1) Im Handel als Neutralroth, meist sehr unrein, daher die obigen Reactionen in trüberen Farben gebend.

5. Lösung blauroth ohne Fluorescenz. Säuren bewirken orangegelbe ätherlösliche Fällung. Concentrirte Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe. Zinkstaub und Ammoniak entfärben, aber die Farbe kehrt bei Luftzutritt nicht oder nur sehr schwach wieder Phloxin. Rose bengale.

6. Die concentrirte heisse wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zur Gallerte. Säurezusatz bewirkt eine braune flockige Fällung. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak wird die Lösung zunächst rein gelb, später farblos. Concentrirte Schwefelsäure löst mit grasgrüner Farbe. Beim Verdünnen tritt zuerst Blaufärbung, später schmutzigbraune Fällung ein . Biebricher Scharlach.

7. In der wässerigen Lösung entsteht durch Chlorbaryum eine flockige rothe Fällung, welche beim Sieden plötzlich krystallinisch und tief violettschwarz wird. Die Lösung ist indigoblau, beim Verdünnen durch Violett in roth übergehend . . . Croceïnscharlach 3 B.

8. Die wässerige Lösung wird durch die geringste Menge Säure reinblau gefärbt. Baumwolle in der wässerigen Lösung mit oder ohne geringen Seifenzusatz gekocht, färbt sich waschecht roth. Lösung in concentrirter Schwefelsäure schieferblau, beim Verdünnen keine Aenderung . Congoroth.

9. Die wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten durch Abscheidung bronceglänzender Krystalle. Lösung in concentrirter Schwefelsäure violett, beim Verdünnen braune Fällung Xylidinponceau [1].

10. Die concentrirte wässerige Lösung, mit Magnesiumsulfat versetzt, lässt beim Erkalten lange seidenglänzende Nadeln des Magnesiumsalzes fallen. Lösung in Schwefelsäure violett. Färbung auf Wolle schön scharlachroth Croceïnscharlach 7 B extra [2].

11. Die wässerige Lösung lässt auf Zusatz von Chlorcalcium und Chlorbaryum amorphe, flockige Niederschläge fallen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist reinrosen- oder carminroth, beim Verdünnen braunrothe Fällung Ponceau R, 2 R, 3 R. Anisolroth. Coccin [3].

12. Färbung auf Wolle fuchsinroth. In der wässerigen Lösung entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium eine rothe flockig-krystallinische Fällung. Lösung in concentrirter Schwefelsäure bläulichviolett, beim Verdünnen roth Säure-Azorubin (D. R. P. 26012).

13. Färbung der Lösung und auf Wolle tiefbräunlichroth. Lösung in concentrirter Schwefelsäure blau, beim Verdünnen gelblichbraune Fällung. Die concentrirte, kochende wässerige Lösung lässt auf Zusatz eines Tropfens gesättigter Sodalösung das Natriumsalz des Farbstoffes in Form schimmernder brauner Schuppen fallen Echtroth (Rocelline).

14. Färbung der wässerigen Lösung bordeauxroth. Chlorcalcium und Chlorbaryum bewirken flockige amorphe Niederschläge. Lösung in concentrirter Schwefelsäure indigoblau Bordeaux B (D. R. P. 3229).

15. Wässerige Lösung schön blauroth; wird durch Natronlauge vollkommen entfärbt, Essigsäure stellt die ursprüngliche Färbung wieder her Säurefuchsin.

B. Gelbe und orangerothe Farbstoffe.

I. Der Farbstoff ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem ebenfalls, oder doch schwerlöslich. Dagegen löst er sich in Alkohol.

1. Die Farbe der Lösung ist citronengelb. Alkalien sowohl wie Säuren lassen dieselbe unverändert und machen sie höchstens etwas tiefer Chinophtalon.

2. Die Farbe der Lösung ist goldgelb. Säuren lassen unverändert. Alkalien sowie Borsäure verändern dieselben in tiefes Braunroth Curcumafarbstoff.

3. Die Farbe der Lösung ist goldgelb, Zusatz von Salzsäure bewirkt Rothfärbung. In der mit Salzsäure versetzten Flüssigkeit bewirkt Amylnitrit weder Farbenänderung, noch Stickstoffentwickelung beim Kochen Dimethylamidoazobenzol.

4. Verhalten, wie bei 3; nur bewirkt Amylnitrit eine Verfärbung und schwache Stickstoffentwickelung . Amidoazobenzol.

1) Aus α-Naphtolsulfosäure nach D. P. 26012.

2) Einwirkungsprodukt von Diazonaphtionsäure auf die Croceïn-β-Naphtolsulfosäure.

3) Farbstoffe aus β-Naphtoldisulfosäuren, durch die Nuance bei der Färbung zu unterscheiden. (D. R. P. 3229.)

II. Der Farbstoff löst sich in Wasser, namentlich kochendem, reichlich auf. Concentrirte Schwefelsäure löst ohne intensive Färbung.

a) Natronlauge bewirkt keine Fällung.

Saure Farbstoffe.

1. Lösung grüngelb, sehr bitter schmeckend. Alkalien färben dunkelgelb. Säuren lassen unverändert . Pikrinsäure.

2. Lösung goldgelb. Säuren bewirken einen weisslichen Niederschlag . Martiusgelb.

3. Lösung goldgelb, durch Säuren nicht fällbar. Chlorkalium bewirkt eine aus feinen Nadeln bestehende Krystallisation Säurenaphtolgelb.

4. Die Lösung ist braungelb und besitzt prachtvoll grüne Fluorescenz, welche auf Säurezusatz verschwindet, unter gleichzeitiger Fällung . Fluoresceïn, Benzylfluoresceïn (Uranin) (Chrysolin) [1].

5. Die Lösung ist goldgelb, nicht durch Säuren fällbar. Sie wird weder durch Zinkstaub und Ammoniak, noch durch Zinnsalz und Salzsäure entfärbt Chinolingelb (Chinophtalonsulfosäure).

6. Natronlauge bewirkt eine Fällung.

Basische Farbstoffe.

1. Fällung durch Alkalien gelb, flockig, wird von Aether mit rein gelber Farbe und prächtig grüner Fluorescenz aufgenommen . Phosphin.

2. Fällung durch Alkalien milchweiss, wird von Aether farblos mit grünlichblauer Fluorescenz aufgenommen . Flavanilin.

3. Fällung durch Alkalien milchweiss, wird von Aether farblos ohne jede Fluorescenz aufgenommen. Die gelbe Lösung des Farbstoffes verliert beim Kochen mit Salzsäure mehr und mehr an Intensität und wird schliesslich farblos Auramin.

III. Der Farbstoff ist wasserlöslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv gefärbt . Azofarbstoffe.

a) Natronlauge bewirkt Fällung.

1. Die Färbung auf Wolle ist gelb. Die wässerige Lösung des Farbstoffs gesteht beim Erkalten zu einer blutrothen Gallerte. Lösung in Schwefelsäure braungelb . Chrysoidin.

2. Die Färbung auf Wolle ist orangebraun. Die Lösung gelatinirt nicht beim Erkalten. Lösung in Schwefelsäure braungelb Vesuvin (Bismarckbraun, Phenylenbraun).

b) Natronlauge bewirkt keine Fällung.

1. Lösung in Schwefelsäure gelb, beim Verdünnen lachsroth. Lösung in Wasser gelb Echtgelb.

2. Lösung in Schwefelsäure gelb, beim Verdünnen carminroth. Lösung in Wasser gelb, krystallisirt beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen. Verdünnte Säuren erzeugen einen schimmernden rothvioletten Niederschlag Methylorange, Aethylorange.

3. Lösung in Schwefelsäure violett, beim Verdünnen rothviolett unter gleichzeitiger Bildung eines stahlgrauen Niederschlags.

Lösung in Wasser gelb, beim Erkalten krystallisirend. Chlorcalcium und Chlorbaryum fällen ganz unlösliche Niederschläge Tropaeolin OO, Diphenylamingelb.

4. Lösung in Schwefelsäure blaugrün, beim Verdünnen violett mit stahlblauer Fällung. Lösung in Wasser gelb, beim Erkalten krystallisirend. Chlorbaryum fällt ein gelbes Salz, welches aus viel Wasser in flimmernden Blättchen krystallisirt Jaune N.

5. Lösung in Schwefelsäure gelbgrün, beim Verdünnen violett mit grauem Niederschlag. Lösung in Wasser gelb, beim Erkalten krystallisirend. Chlorcalcium fällt Orange, der Niederschlag wird beim Kochen roth und krystallinisch Luteolin.

6. Lösung in Schwefelsäure carminroth. Beim Verdünnen gelb. Lösung in Wasser gelb, oft trübe, wird beim Versetzen mit alkoholischer Natronlauge tief roth bis violett Citronin (Jaune indien, Curcumin).

7. Lösung in Schwefelsäure tieforange, beim Verdünnen kein Farbenwechsel. Wässerige Lösung orange, bei Zusatz von Chlorcalcium prächtige Kyrstallisation des Calciumsalzes in Blättern . Orange G (D. R. P. Nr. 3229).

1) Eine Unterscheidung dieser beiden Farbstoffe gelingt nur durch genauere Untersuchung der abgeschiedenen Farbsäuren.

8. Lösung in Schwefelsäure braunorange, beim Verdünnen kein Farbenwechsel. Wässerige Lösung gelb, Zusatz von wenig Salzsäure bewirkt Krystallisation in gelben Blättchen, Zusatz von viel Salzsäure Ausscheidung der freien Säure in grauen Nadeln . . . Tropaeolin O (Chrysolin).

9. Lösung in Schwefelsäure carminroth, beim Verdünnen orange. Wässerige Lösung rothorange; Chlorcalcium fällt das schön rothe Calciumsalz, welches aus viel siedendem Wasser in Nadeln krystallisirt . Orangé II (β-Naphtolorange, Mandarin).

10. Lösung in Schwefelsäure violett, beim Verdünnen orange. Lösung in Wasser rothorange, beim Zusatz von Natronlauge carminroth Tropaeolin OOO (Orangé I).

Grüne Farbstoffe.

1. In Wasser nur wenig löslich mit olivenbrauner Farbe. Auf Alkalizusatz erfolgt reichliche Lösung mit grasgrüner Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst mit schmutzig brauner Farbe . Coerulein.

2. In Wasser leicht löslich mit schön grüner Farbe. Alkalien bewirken rosa oder graue Fällung, starke Säuren färben gelb Victoriagrün, Brillantgrün.

3. In Wasser leicht löslich mit schön blaugrüner Farbe. Säuren färben gelb, Alkalien entfärben ohne jede Spur einer Fällung. Eine gefärbte Probe wird beim Erhitzen über 100° violett . Jod- u. Methylgrün.

4. In Wasser leicht mit verhältnissmässig schwacher grüner Färbung löslich. Säuren erhöhen zunächst die Intensität, bei grösserem Zusatz Gelbfärbung. Alkalien entfärben vollständig. Seide und geschwefelte Wolle färben sich nur im angesäuerten Bade (Methylgrün schon im neutralen), gefärbte Proben ertragen ohne Schaden ein kurzes Erhitzen auf 150°
Sulfosäuren der Bittermandelölgrüne (Lichtgrün S. Säuregrün, Helvetiagrün).

Blaue Farbstoffe.

1. In Wasser ganz unlöslich, löst sich in Alkohol mit blauer Farbe von wechselnder Nuance. Salzsäure lässt unverändert, fällt aber mitunter mikroskopische, flimmernde grüne Kryställchen. Natronlauge bewirkt braunrothe Färbung. Conc. H_2SO_4 löst hellrothbraun
Rosanilin und Diphenylaminblau.

2. In Wasser unlöslich. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure roth gefärbt, Alkalien lassen unverändert . Indophenol.

3. In Wasser leicht löslich. Salzsäure fällt grünlich, Natronlauge bewirkt violettrothe Fällung. Zinkstaub reducirt, die Farbe kehrt bei Luftzutritt wieder zurück. Zinkhaltig
Methylenblau.

4. In Wasser ziemlich leicht löslich. Säuren färben gelbbraun, Alkalien fällen rothbraunen Niederschlag . Victoriablau.

5. In Wasser leicht löslich. Alkalien entfärben ziemlich vollständig. Wolle entzieht der alkalischen Lösung den Farbstoff und wird, nach dem Waschen mit Wasser, durch verdünnte Säure tiefblau gefärbt Alkaliblau R — 6B.

6. In Wasser leicht löslich. Wolle färbt sich erst in der angesäuerten Lösung. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt. Zinkstaub entfärbt dauernd
Wasserblau R — 6B.

7. In Wasser leicht löslich, färbt nur aus angesäuertem Bade. Zinkstaub und Ammoniak bilden eine Küpe, d. h. die Farbe kehrt bei Luftzutritt wieder. Verdünnte Salpetersäure bewirkt beim Kochen dauernde Entfärbung Indigocarmin.

8. In Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Alkalien färben die alkoholische Lösung braunroth bis violett. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe . . Indulin R — 6 B (um so löslicher, je rother).

9. In Wasser löslich. Säuren bewirken blaue Fällung, Alkalien Roth- bis Violettfärbung. Zinkstaub und Ammoniak geben eine Küpe. Verdünnte Salpetersäure, selbst in der Wärme, entfärbt nicht Wasserlösliche Induline.

10. Das Handelsprodukt bildet eine graue Paste. Natronlauge bewirkt bei Zutritt der Luft sofortige Blaufärbung Leukindophenol.

11. Das Handelsprodukt bildet eine graue Paste, welche sich auf Zusatz von Natronlauge löst, ohne Blaubildung. Erst Zusatz von Traubenzucker und Kochen veranlasst die Abscheidung von Indigoblau in Krystallen Orthonitrophenylpropiolsäure.

Violette Farbstoffe.

1. In Wasser schwerlöslich, löslich in Alkohol. Schwefelsäure löst zimmtbraun
Regina Purple
(Diphenylrosanilin).

2. In Wasser leicht löslich. Alkali fällt, Salzsäure färbt zunächst grün, dann gelb
Methylviolett R — 6B, Hofmann's Violett.

3. In Wasser nicht sehr leicht löslich; Alkalien bewirken violette Fällung. Concentrirte Schwefelsäure löst mit grauer Farbe. Beim Verdünnen wird die Lösung dann: graugrün, himmelblau, blauviolett, rothviolett Mauvein
(Perkin's Violett, Rosolane).

4. In Wasser löslich. Säuren fällen reinblau, Alkalien rothviolett. Mit Zinkstaub in saurer sowohl wie ammoniakalischer Lösung ausgezeichnete Küpenbildung. Lösung in concentrirter Schwefelsäure smaragdgrün, beim Verdünnen himmelblau . . Lauth's Violett
(Thionin).

5. In Wasser erst beim Sieden löslich. Salzsäure färbt rein carminroth. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blauer, beim Verdünnen rother Farbe Gallocyanin.

6. Löslich in Wasser mit rothvioletter Farbe. Auf Zusatz von Alkohol carminrothe Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst mit smaragdgrüner Farbe, beim Verdünnen wird die Flüssigkeit blau oder violett Amethyst, Fuchsia, Giroflé
(violette Saffraninfarbstoffe,
am Stickstoff äthylirte und methylirte Homologe des Phenosaffranins).

Bleicherei.

Bleiche. Das Bleichen hat zum Zweck, die Gespinnstfasern und die aus ihnen gefertigten Garne, Zwirne und Gewebe, welche zwar an sich weiss sind, aber bei ihrer Gewinnung und Verarbeitung sich färben und beschmutzen, in den weissen Zustand zurückzuführen. Die Pflanzenfaser widersteht den meist chemischen Mitteln, während die fremden färbenden Stoffe, welche meist nur auf der Oberfläche der Fasern sich befinden, durch diese Mittel aufgelöst oder zerstört werden. Hierauf beruht das Wesen der Bleicherei von Produkten, die wie Leinen- oder Baumwollgewebe wesentlich aus Cellulose bestehen. Bei Wolle und Seide ist das Verfahren des Bleichens ein anderes, da diejenigen Mittel, welche beim Bleichen von Leinen und Baumwolle anwendbar sind, hier geradezu unmöglich erscheinen, weil sie nicht nur die fremden Substanzen, sondern auch den Spinnstoff selbst auflösen oder mindestens angreifen würden.

Die Bleicherei wendet theils chemische, theils mechanische Hülfsmittel an. Die Bleiche bei Leinen- und Baumwollwaaren möge dieselbe Natur- oder Rasenbleiche, oder künstliche Bleiche (Chlorbleiche) sein, ist wahrscheinlich Ozonbleiche, deren Zweck eine Oxydation der fremden färbenden Substanzen auf der Faser durch den aktiven Sauerstoff der Atmosphäre oder des Ozonbades ist, dessen Wirkung dadurch unterstützt wird, dass man dem Bade eine alkalische Beschaffenheit gibt. Bei der Rasenbleiche soll die Ozonbildung durch Wasserzersetzung in Folge der Einwirkung des Lichtes auf das Wasser erfolgen [1]).

Schützenberger betrachtet den Chlorkalk als oxydirendes Mittel und nicht als Chlorquelle; ohne Mitwirkung von Säure zersetzt er sich in Chlorcalcium und Sauerstoff ($CaOCl_2 = CaCl_2 + O$) und letzterer zerstört den Farbstoff. Witz bemerkt hierzu, dass die geringste Spur Kohlensäure den Chlorkalk viel wirksamer macht. Ohne Kohlensäure in der Atmosphäre würde bei gewissen Bleichmethoden der Chlorkalk seine bleichende Wirkung nicht ausüben. Trotz ihrer grossen Verdünnung in der Luft wirkt die Kohlensäure unmittelbar und ohne Unterbrechung auf die Chlorkalklösung; es bilden sich $CaCO_3$ und HClO. Die Cellulose hält kein Chlor zurück; indem die unterchlorige Säure Sauerstoff abgibt, bildet sich also Salzsäure, welche ihrerseits auf den Chlorkalk reagirt und so in fortlaufender Reihe seine Wirkung vergrössert. Völlige Verbrennung der organischen Stoffe bildet den Endpunkt. A. Girard schreibt die zerstörenden Wirkungen des Chlorkalkes der Bildung von Salzsäure zu, welche trotz Gegenwart von $CaCO_3$ und $CaOCl_2$ frei fortbesteht, die Cellulose hydratirt und in brüchige Hydrocellulose überführt. Witz zeigt, wie Ozon dieselben Veränderungen des Zellstoffes hervorruft

1) Armand Müller, Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Wasser. Zürich 1874.

wie Chlorkalk; hierbei sind hydratirende Säuren nicht anwesend und also die Girard'schen Voraussetzungen nicht stichhaltig (vgl. J. 1883. 1069).

Witz warnt vor zu starken oder zu lang andauernden Chlorkalkbädern, welche bei ungleichmässiger Anwendung und unter dem begünstigenden Einflusse von Luft und Licht (namentlich im Sommer) unfehlbar verderbliche Nebenwirkungen hervorbringen. Praktisch soll eine Concentration von 0,5° B. der klaren Chlorkalklösung nicht überschritten und dabei eher den Operationen des Kochens mit Soda und Waschens mehr Wirkung ertheilt werden. Es bedeutet nichts, wenn nach dem Bleichprocesse eine bei grossen Haufen von Stücken noch sichtbar schwache Färbung vorhanden ist: sie wird bei den nachfolgenden Arbeiten der Fabrikation verschwinden. — Hurter zeigt, dass Chlorkalk billiger ist als Uebermangansäure und ähnliche Stoffe (J. 1883. 358).

Um die Wirkung der Chlorkalklösungen zu verstärken, empfiehlt G. Lunge einen Zusatz von Essigsäure oder Ameisensäure. Dabei kommt der Preis der Essigsäure nicht in Betracht, da nur eine geringe Menge derselben erforderlich ist. Zuerst entsteht nämlich aus Essigsäure und Chlorkalk freie unterchlorige Säure und essigsaurer Kalk; beim Bleichprocesse gibt die erstere ihren Sauerstoff ab und wird zu Salzsäure umgewandelt, welche sich sofort mit dem essigsauren Kalk zu Chlorcalcium und freier Essigsäure umsetzt; letztere wirkt von Neuem auf Chlorkalk:

$$2CaOCl_2 + 2C_2H_4O_2 = Ca(C_2H_3O_2)_2 + CaCl_2 + 2HOCl \quad (1)$$

$$2HOCl = 2HCl + O_2 \quad (2)$$

$$Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2C_2H_4O_2 \quad (3)$$

Die nach Gleichung (2) entstehende Salzsäure ist nie in freiem Zustande vorhanden, da sie nach Gleichung (3) sofort auf den essigsauren Kalk wirkt. Dies ist sehr wichtig, weil die Salzsäure die Fasern bei längerer Berührung angreift, während Essigsäure völlig unschädlich ist. Da keine unlöslichen Kalksalze vorhanden sind, so kann die Behandlung mit Säuren nach dem Bleichen ganz fortfallen; hierdurch wird nicht nur die Säure und das nochmalige Waschen der Stoffe erspart, sondern auch der Gefahr vorgebeugt, welche namentlich bei dickeren Zeugen eintritt, dass die Säure nicht vollständig ausgewaschen wird. Die übrig bleibenden Spuren concentriren sich dann beim Trocknen und greifen das Zeug an, sind auch bei manchen Färbearbeiten nachtheilig.

Die Säure kann in verschiedener Weise verwendet werden, z. B. indem man der Chlorkalklösung von vornherein einen kleinen Zusatz davon gibt, oder indem man am Schlusse der gewöhnlichen Behandlung mit Chlorkalk ohne Waschen durch Wasser gehen lässt, welches ganz wenig Essigsäure enthält, oder indem man die Stoffe in mit ganz wenig Essigsäure angesäuertes Wasser bringt und ganz allmählich Chlorkalklösung unter fortwährender Bewegung einfliessen lässt.

Wenn die zu bleichenden Stoffe von dem vorhergehenden Bäuchen noch etwas Alkali enthalten, oder wenn das Wasser sehr hart ist, oder die Auflösung des Chlorkalkes erhebliche Mengen von Aetzkalk enthält und in ähnlichen Fällen würden nicht unbedeutende Mengen von Essigsäure zur Neutralisation der Basen verbraucht werden, ehe unterchlorige Säure in Freiheit gesetzt werden kann. In diesen Fällen kann man an Essigsäure sparen, indem man einen Theil derselben durch Salzsäure oder Schwefelsäure ersetzt, darf aber immer nur so weit damit gehen, dass nie freie Mineralsäure, sondern immer nur freie Essigsäure vorhanden ist. Dies ist in der Praxis einfach dadurch zu erreichen, dass man die Reaction stets nur schwach sauer gegen Lackmuspapier hält (vgl. J. 1885. 257).

Das Bleichen durch Schwefligsäure lässt sich auf zwei wesentlich von einander verschiedene Ursachen zurückführen, nämlich in den meisten Fällen auf eine blosse Maskirung, in einigen wenigen Fällen aber auf eine wirkliche Zerstörung des Farbstoffes. Die Farbstoffe vieler blauer oder rother Blumen, Früchte u. s. w. gehen mit der Schwefligsäure farblose Verbindungen ein: die Farbe ist aber nur verdeckt, keineswegs zerstört; verdünnte Säuren, mit Luft verdünnte nitröse Dämpfe, ferner Chlor, Jod und Brom, endlich auch Erwärmen zerstört die gebleichten, schwefligsauren Verbindungen fast augenblicklich und die ursprüngliche Färbung kommt wieder zum Vorschein. Die Farbstoffe der gelben Blumen verhalten sich indifferent gegen Schwefligsäure und werden durch dieselbe nicht gebleicht. Ebensowenig wird Grün (Chlorophyll) verändert. Manche gefärbte Stoffe, wie das Indigblau, der Carmin und der gelbe Farbstoff der Seide werden anfänglich durch Schwefligsäure nicht gebleicht, später aber findet eine Bleichung statt dadurch, dass unter dem Einflusse des Lichtes der mit ihr gemengte Sauerstoff eine Oxydation, d. h. eine Zerstörung der genannten Farben vermittelt. Die Bleichung mit Schwefligsäure, so wie sie in den Gewerben ausgeführt wird, ist in den meisten Fällen keine ächte, sondern nur eine Art Uebertünchung, die den färbenden Körper dem Auge entzieht. Beim blossen Liegen an

der Luft, insbesondere bei vorhandener Reibung der gebleichten Gegenstände, scheuert sich allmählich die Schwefligsäure ab, daher die gebleichten Stoffe nach einiger Zeit von selbst ihre ursprüngliche Farbe wieder annehmen, wie man z. B. an Stroh- und Korbflechterarbeiten, an Badeschwämmen u. s. w. häufig wahrzunehmen Gelegenheit hat.

Zum Bleichen mit Schwefligsäure werden nach Moyret die Stoffe in einer Schwefelkammer auf Stangen aufgehängt und zwar feucht, wie sie nach dem Waschen aus den Schleudern kommen. Man bedeckt sie mit einer Lage dicken Tuches, welches von Zeit zu Zeit gewaschen werden muss. Nach der Beschickung der Schwefelkammer entzündet man in einer Ecke derselben den in einem eisernen Tiegel befindlichen Schwefel und verschliesst die Kammer. So lange in der Luft der letzteren noch genügend Sauerstoff vorhanden ist, brennt der Schwefel und die Schwefligsäure verdichtet auf der feuchten Faser. Nach Ansicht von Moyret wirkt die Schwefligsäure nur im Augenblick der Condensation bleichend und er vergleicht sie mit einer Wirkung der Säure im status nascendi, indem er das Nichtwirken der Schwefligsäure in Lösung auf das Fehlen dieses Umstandes zurückführt. Je nach der Reinheit des Weiss, das man erhalten will, lässt man die Waare 12, 24 oder mehr Stunden in der Schwefelkammer. Das Bedecken mit Tuch verhindert, dass die an der Decke sich bildenden Schwefelsäuretropfen auf die Waare fallen und sie an den Berührungsstellen zerstören. Ist das Schwefeln beendet, so jagt man die in der Kammer befindliche Luft durch Gebläse in den Fabrikkamin und unterwirft die Stoffe der Entschweflung. Dies geschieht durch eine leichte Behandlung mit lauwarmer Salzsäure. Von etwaiger Schwefelcondensation herrührende gelbe Flecken verschwinden und das Weiss tritt hervor. Manchmal wird 2mal geschwefelt, wenn es sich um ein ganz besonders gutes Weiss handelt. Man kann auch die Stoffe mit einer Sodalösung behandeln, in welchem Falle sich auf der Faser Natriumbisulfat bildet; es wird dieses Verfahren besonders zum Bleichen von Stroh benutzt. Das Natriumbisulfat wird im Grossen zum Bleichen von loser Wolle angewendet; man lässt die Wolle in der Natriumsulfitlösung einige Stunden liegen und zieht sie dann durch lauwarme Salzsäure. — Nach Lauber verdankt die gasförmige Schwefligsäure ihre stärkere Wirkung lediglich dem Umstande, dass sie in gasförmigem Zustande bei der Berührung mit der wenig feuchten Faser höchst concentrirt auftritt, während der Gehalt einer Schwefligsäurelösung am Sättigungspunkte seine Grenze findet (J. 1882. 968).

Bleichen der Baumwolle.

Das Bleichen der Baumwolle geschieht durch Einweichen der Baumwolle in siedendes Wasser, wodurch alle darin löslichen Stoffe fortgeschafft werden. Darauf kocht man dieselbe mit Kalkmilch oder mit einer Lösung von Natriumcarbonat oder behandelt sie mit einer Lösung von Ammoncarbonat.

Bäuchen.

Nachdem so die Schlichte und das Fett entfernt worden sind, behandelt man die Baumwolle mit Aetznatronlauge, wodurch noch eine harzähnliche Substanz aufgelöst wird. Endlich bringt man die Zeuge in eine Auflösung von Chlorkalk, die man durch einströmenden Wasserdampf erhitzt, und spült sie darauf in Bottichen ab, in denen sich verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure befindet. Die anhängende freie Säure wird durch ein alkalisches Bad entfernt.

Nach H. Köchlin wird das rohe Baumwollgewebe mit Alkali getränkt und dann gedämpft. Das Alkali kann im kaustischen oder kohlensauren oder fettsauren Zustande (Seife) verwendet werden; die Dauer der Einwirkung des Dampfes schwankt je nach der Concentration der angewendeten Lösungen und nach der Höhe des Dampfdruckes zwischen wenigen Sekunden und mehreren Stunden. Wie beim gebräuchlichen Bleichverfahren geht dieser Behandlung ein Durchgang durch ein Säurebad und nachher durch die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes voran und folgt nachher in gleicher Reihenfolge. Die Baumwolle, in Form von Gespinnst oder Gewebe, wird z. B. gewaschen und hierauf durch ein Bad von verdünnter Salzsäure oder Schwefel von 1,0133 spec. Gew.

genommen. Hierauf wird sie 1 Stunde nass liegen gelassen und nun durch die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes von 1,0066 spec. Gew. gezogen. Köchlin wendet hierzu vorzugsweise Natriumhypochlorit an. Man lässt die Baumwolle wiederum während 1 Stunde in Haufen liegen, wäscht und führt durch Natronlauge von 1,0704 spec. Gew. Hierauf wird dieselbe 1 Stunde lang gedämpft, dann gewaschen, nochmals durch ein Bad von unterchlorigsaurem Natron von obiger Stärke genommen, 1 Stunde in Haufen sich selbst überlassen, dann gewaschen, durch ein Säurebad von angegebener Stärke gezogen, nochmals gewaschen und getrocknet.

Bleichen von Leinen.

Beim Bleichen der leinenen Stoffe, wobei, nach den Untersuchungen von J. Kolb (in Amiens) hauptsächlich zwei Stoffe entfernt werden müssen, nämlich ein beim Rösten des Flachses entstandener Stoff und die Pektinsäure, wendet man entweder die Rasenbleiche oder die Behandlung der Flachsfaser mit Chlorkalklösung an. Dadurch wird der graue Körper oxydirt und die Pektinsäure in gelöster Form (entweder als freie Säure oder in Gestalt von Arabinsäure) entfernt.

Rohe Jute kann nach J. F. Cross (J. 1882. 963) zwar leicht durch Behandlung mit übermangansauren Salzen und nachfolgendem Auswaschen mit verdünnten Säuren, auch mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon gebleicht werden, diese Verfahren sind aber zu theuer. Wollte man ferner die Jute mit Chlorkalk in derselben Weise bleichen, wie Baumwolle oder Leinwand, so würde sie eine gechlorte Verbindung bilden, welche leicht an der fuchsinrothen Farbe, die sie beim Befeuchten mit Natriumsulfit annimmt, zu erkennen ist. Wird ein solches Gewebe später beim Drucken mit Dampf behandelt, so wird durch Zersetzung der Chlorverbindung Salzsäure frei, es tritt dunkelbraune Färbung und schliesslich völliges Zerfallen ein. Oft sind diese Erscheinungen erst dann aufgetreten, wenn die Fabrikate in Gebrauch genommen wurden, wodurch das allgemein verbreitete Vorurtheil gegen die Jute verstärkt worden ist. Zu beachten ist ferner, dass die Jute durch Hypochlorite zu Verbindungen oxydirt wird, welche unlösliche Kalkverbindungen bilden, die sich auf der Faser niederschlagen, wenn Chlorkalk zum Bleichen angewandt wurde, so dass die gewöhnliche Bleichmethode bei Jute ein sich rauh anfassendes, sprödes und übelriechendes Produkt von untergeordneter Qualität liefert.

Nach Cross werden nun die gewebten Stoffe mit einer Lösung von Wasserglas, Soda oder Borax bei 70 bis 80^0 gewaschen, dann in eine Lösung von Natriumhypochlorit gebracht, welche 0,7 bis 1 Proc. wirksames Chlor, entsprechend 2 Proc. Chlorkalk enthält. Durch einen geringen Ueberschuss von Soda verhindert man die Bildung gechlorter Produkte aus der Faser vollständig. Nach vollständigem Abspülen werden die Stoffe in kalte verdünnte Salzsäure, welche eine kleine Menge Schwefligsäure enthält, gebracht, um Eisensalze und basische Verbindungen zu entfernen, welche später unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln eine Verfärbung der Faser veranlassen könnten. So behandelt, zeigen die Stoffe eine blasse Crêmefarbe und ein schön weiches und glänzendes Ansehen. Sollen sie gefärbt werden, so können sie, nach gründlichem Spülen, sofort in das Färbebad kommen. Die zum Drucken bestimmten werden dagegen in ein Bad von Natriumbisulfit gebracht, welches 1 bis 2 Proc. SO_2 enthält. Die Stoffe bleiben nun 2 bis 3 Stunden liegen und werden dann auf Dampfcylindern getrocknet. Hierbei entweicht Schwefligsäure und die Stoffe sind nach dem Trocknen gleichmässig mit Natriumsulfit getränkt, welches später die oxydirende und zerstörende Wirkung des Dämpfens auf die Faser hindert, ohne die Entwicklung der aufgedruckten Farben zu beeinträchtigen. Ausserdem wird die Weisse der Stoffe durch die Behandlung mit Natriumbisulfit noch erhöht.

Bleichen der Seide.

Dem Bleichen der Seide geht wie bereits S. 731 beschrieben das Entschälen voraus. Bei seidenen Zeugen, welche weiss bleiben sollen,

wendet man darauf zum Bleichen Schwefligsäure an. Um das Weisse der Seide besser hervorzuheben, pflegt man derselben einen röthlichen Schimmer durch eine Lösung von Orlean in Seifenwasser, oder einen bläulichen Schein durch Indigcarmin oder Anilinblau zu geben.

Bleichen der Wolle.

Die Wollenbleiche beginnt mit dem Entschweissen, d. h. mit der Reinigung von der fettigen Kaliseife, die der Wolle im rohen Zustande als eine Ausscheidung der Haut anhängt. Dieses wird durch Behandeln der Wolle mit faulem Harn (kohlensaurem Ammon) oder mit einer Seifenlösung ausgeführt (S. 723). Das Bleichen geschieht durch Schwefligsäure in Form von Natriumbisulfit unter dem Namen Leucogen, oder in der Schwefelkammer.

Färberei der Gespinnste und Gewebe.

Färberei.

Auf ähnliche Weise vielleicht, wie die Kohle (insbesondere die Knochenkohle) Farbstoffe und viele andere Verbindungen aus Lösungen unverändert in sich aufzunehmen und unlöslich zu machen vermögen, ist auch die thierische und pflanzliche Gespinnstfaser im Stande, Farbstoffe und gewisse Beizenbestandtheile aus Lösungen aufzunehmen und festzuhalten. Die Verbindung ist aber häufig eine so lockere, dass sie durch wiederholte Behandlung mit demselben Lösungsmittel besonders in der Wärme leicht zerstört wird. So kann man eine Faser, die mit schwefelsaurem Indig, mit in Oxalsäure gelöstem Berlinerblau u. s. w. gefärbt ist, durch fortgesetztes Waschen entfärben. Diese Faser wird daher erst dann eigentlich gefärbt werden, wenn der aufgelöste Farbstoff mit der Faser, in den meisten Fällen unter Mitwirkung eines dritten Stoffes, einer Beize, eine unlösliche Verbindung eingegangen hat, die durch Behandeln mit dem Lösungsmittel nicht mehr gehoben wird. Die so erzeugte Farbe heisst eine ächte; sie widersteht der Witterung, mehr oder weniger dem Lichte, dem Seifenwasser, schwachen alkalischen Laugen und sehr verdünnten Säuren. Eine Farbe, welche unter diesen Einflüssen zerstört wird, heisst unächt. Die Färberei beruht zum Theil auf chemischen Grundsätzen, die Aufnahme des Farbstoffes (und zweifellos auch der Bestandtheile vieler Beizen) durch die Faser ist aber wesentlich eine physikalische, auf Dissociation und Dialyse zurückzuführende, da zwischen den bezüglichen Mengen der Faser und des zum Färben erforderlichen Farbstoffs eine die Molekulargewichte der Verbindung berührende Beziehung nicht stattfindet. Weder die Faser noch der Farbstoff haben nach der Fixation der Farbe eine ihrer charakteristischen Eigenschaften als Gespinnstfaser eingebüsst [1]).

Die zum Färben nothwendige unlösliche Verbindung der Faser mit dem Farbstoff lässt sich darstellen 1) durch Entfernung des Auflösungsmittels. Auf diese Art lässt sich Kupferoxyd, in Ammoniak gelöst, durch blosses Verdunsten des Ammoniaks auf der Faser fixiren. Ebenso Zinkchromat in ammoniakalischer Lösung. Das Niederschlagen des Carthamins aus einer alkalischen Lösung mittels einer Säure, und die Fällung vieler alkohollöslicher Theerfarben aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gehört ebenfalls hierher. Die unlösliche Verbindung kann 2) durch Oxydation hervorgebracht werden, indem durch Aufnahme von Sauerstoff der vorher lösliche Farbstoff unlöslich wird. Hierher gehören ausser dem Ferro- und Mangansulfat, das durch Oxydation in unlösliches Hydrat übergeht, die gerbsäurehaltigen Stoffe, welche ausserdem einen Farbstoff enthalten, wie Quercitron, Sumach, Gelbholz, Fiset u. s. w. Wenn man Zeug mit einem wässerigen oder alkalischen Auszug dieser Stoffe tränkt und dasselbe der Luft aussetzt, so wird der Farbstoff, vielleicht durch die Bildung phlobaphenähnlicher Körper, braun und löst sich in Wasser nicht mehr auf. Eine gleiche Veränderung wird schneller hervor-

1) Es ist nicht möglich Färberei und Zeugdruck hier auch nur einigermaassen erschöpfend zu behandeln. Da ein neueres grösseres Werk leider fehlt, so muss auf den Jahresbericht 1879 bis 1885 verwiesen werden.

gebracht, indem man auf diese Weise getränkte Zeuge mit oxydirenden Mitteln, wie mit Kaliumchlorat, Chromsäure (Kaliumbichromat) oder gewissen Vanadinverbindungen behandelt. Ein Beispiel dieser Art ist das Schwarzfärben mittels Blauholz und Kaliumchromat, wo das Hämatoxylin des Holzes zu Hämateïn oxydirt und die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird. In dieselbe Abtheilung gehört gewissermaassen auch das Blaufärben mit Indig in der Küpe; in diesem Falle geht aber die Färbung dadurch vor sich, dass allerdings Sauerstoff aufgenommen, aber zugleich Wasserstoff aus dem Indigweiss ausgeschieden wird, das sich mit dem Sauerstoff zu Wasser verbindet. Auch die Erzeugung von Anilinschwarz auf dem Gewebe mit Hülfe Sauerstoff übertragender Mittel (Kaliumchlorat, Ferridcyanammon, Kupferchromat, frisch gefälltes Schwefelkupfer, Ammonvanadat u. dgl.) ist hier einzuschalten. In vielen Fällen sucht man 3) die unlösliche Verbindung durch doppelte Zersetzung hervorzubringen; so erzeugt man Blau durch Ferrocyanwasserstoffsäure und durch Eisenoxyd; Grün durch Kupferarsenit und Kupfersulfat, Gelb durch Kaliumchromat und ein lösliches Bleisalz. Diese Art der Fixirung der Farben findet nur bei Mineralfarben Anwendung. Die wichtigste und gebräulichste Methode der Fixirung der Farben ist endlich 4) die durch Beizen *(Mordants)*.

Beizen. Man versteht unter Beizen allgemein Stoffe, welche das Vermögen haben, Faserstoffe zur Aufnahme gewisser Farbstoffe geeignet zu machen. Zu den wichtigsten in der Färberei angewendeten Beizen gehören die Salze, welche den Sesquioxyden der allgemeinen Formel R_2O_3 entsprechen, vor allem Thonerde-, Eisen- und Chromsalze. Besonders Thonerde- und Eisenoxydsalze sind seit den ältesten Zeiten in der Färberei gebräuchlich, während Chromoxydsalze erst in neuerer Zeit allgemeiner verwendet werden. Speciell bei den angeführten Beizen handelt es sich darum, Lösungen derselben der Faser in einer Form zu bieten, welche es ermöglicht, die Faser leicht und vollständig zu durchdringen, unter Mitwirkung der Faser selbst, und durch bestimmte physikalisch-chemische Processe auf der Faser die Oxyde, bez. sehr basische Salze derselben, abzuscheiden. Die so in und auf der Faser, auch zwischen den einzelnen Fasern und Faserbündeln abgelagerten unlöslichen Aluminium-, Eisen- und Chromverbindungen und dgl. bilden dann die Beize im engeren Sinne; sie sind es, welche mit den Farbstoffen entweder chemisch, nach anderen Ansichten nur mechanisch sich verbindend eine Färbung der Faser ermöglichen, welche sonst oft ganz unmöglich wäre (vgl. J. 1883. 1078; 1884. 1114).

Von organischen Beizen sind bemerkenswerth Türkischrothöl, Gerbsäure (namentlich bei den Krappfarbstoffen, dem Cochenillefarbstoffe und den Anilinfarbstoffen für Baumwolle und Leinen), Albumin, Kleber, Caseïn, Leim, Glycerin (häufig eine Lösung von Arsenigsäure in Glycerin) und fettes Oel. Durch diese Beizen werden die zu färbenden Zeuge gezogen, darauf wird die Beize befestigt, was je nach ihrer Natur durch Lüften, durch Kuhkothen, durch Behandeln im Kleienbade oder durch Behandeln mit Seife geschieht, und dann erst wird das Zeug in die Farbelösung gebracht.

Bankroft theilt die Farben ein in substantive und adjective; mit dem Namen der ersteren bezeichnete er diejenigen, welche ohne Mitwirkung von Beize auf der Faser in den unlöslichen Zustand übergehen; zu denselben gehören alle mineralischen Farbstoffe, und von den organischen: Indig, Curcuma, Orlean, Safflor, ferner die meisten Theerfarben (mit Ausnahme der Antrachinonderivate), obgleich man bei dem Fuchsin und ähnlichen Theerfarben auch die Gerbsäure als Befestigungsmittel in Anwendung bringt u. s. w. Unter den adjectiven Farben (oder Beizfarbstoffen) versteht er hingegen diejenigen, die zum Unterschiede von den direkten Farbstoffen eines Mittels bedürfen, um auf der Faser unlöslich zu werden. Diese Zwischen- oder Aneignungsmittel sind die erwähnten Beizen. Letztere haben aber nicht nur die Bestimmung, die Verbindung der Faser mit dem Farbstoff zu bewerkstelligen, sie können auch in gewissen Fällen dazu dienen, eine solche Veränderung in den schon vorher mit Erd- oder Metallsalzen getränkten Zeugen hervorzubringen, dass die damit versehenen Stellen beim Herausnehmen aus der Farbenbrühe (der Flotte) weiss erscheinen. Man nennt solche Beizen entfärbende Beizen. Zu ihnen gehören Phosphorsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Arsenigsäure. Die bei der Zeugdruckerei zu erwähnenden Reservagen (Schutzpappen) gehören ebenfalls hierher. Oefters haben aber auch die Beizen den Zweck, schon vorhandenen Farben einen anderen Ton zu geben, die erhaltene Farbe lebhafter und reiner hervortreten zu lassen und dadurch das Zeug zu schönen oder zu schauen (aviviren); letzteres geschieht durch Ziehen des schon gefärbten

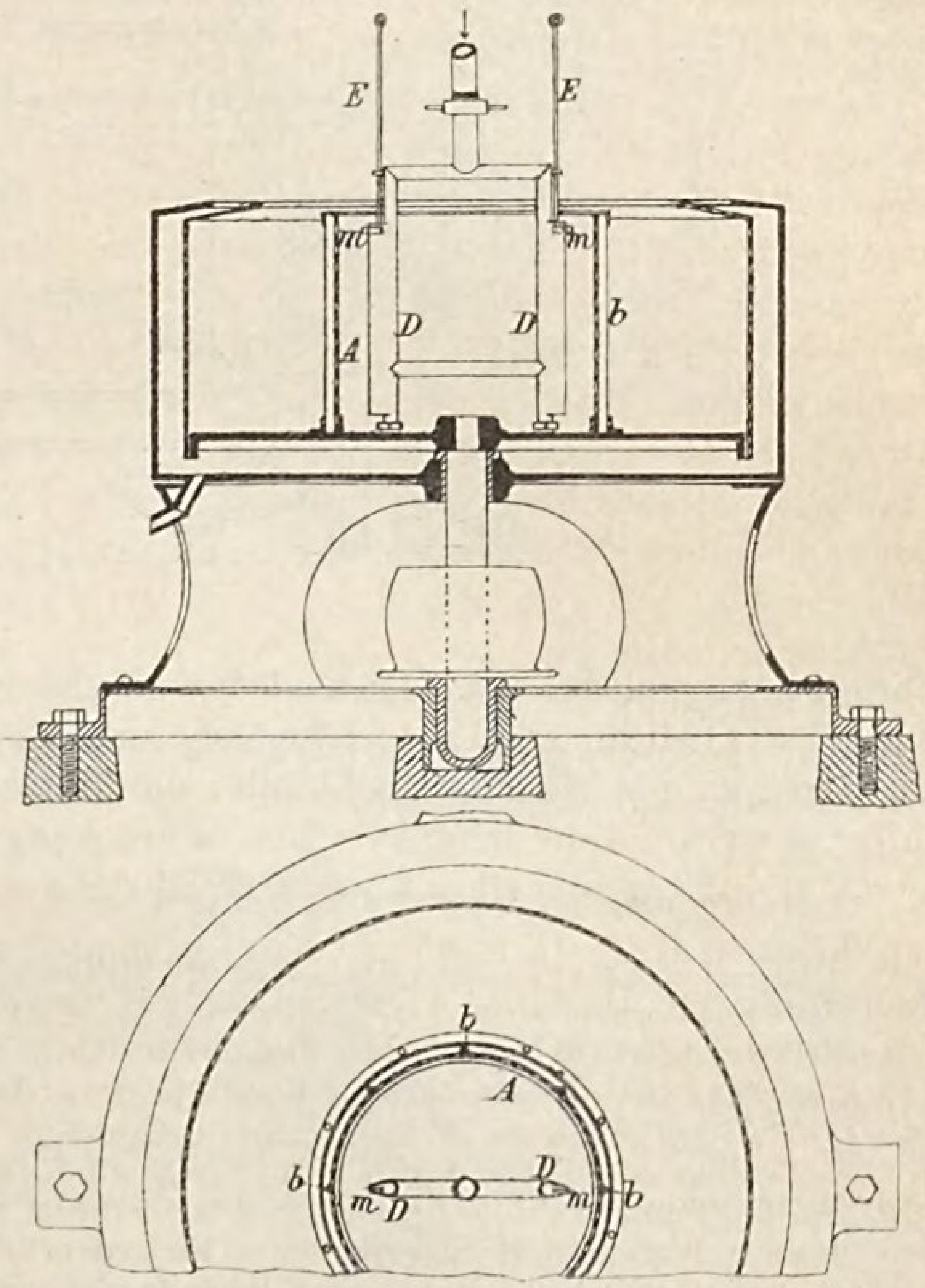
Zeuges durch schwach saure oder alkalische Flüssigkeiten, durch Seifenlösung, oder durch eine andere Farbenbrühe. Man nennt solche Beizen Modificationsbeizen.

Apparate. Von den in Färbereien verwendeten neueren Apparaten sind folgende bemerkenswerth.

Lose Wolle und Baumwolle werden, damit sie sich nicht zusammenballen und verfilzen, vortheilhaft mehr oder weniger zusammengepresst der kreisenden Flüssigkeit ausgesetzt (J. 1883. 1056; 1884. 1109).

O. Fischer empfiehlt zum Bleichen und Färben eine Schleudermaschine. In das innere Sieb A (Fig. 348 und 349) reichen die zwei zusammen aus einer Zuleitung gespeisten Rohre D, welche beide einen durch Ausbiegen der Wandung zugeschärften Schlitz besitzen, durch den die Flüssigkeit in der ganzen Höhe gleichmässig austritt. Zum Reinigen der Schlitze sind kleine, an den Stangen E befestigte Schieber m vorhanden und kann dadurch ein Ausstossen von Schmutz aus den Schlitzen auch während des Betriebes der Maschine stattfinden. Weiter sind die Rohre D unten durch mit Löchern versehene Muttern verschlossen, so dass sich am Boden der Rohre nicht so gut Schmutz ansetzen kann, oder solcher sich doch leicht durch Abschrauben der Muttern entfernen lässt. Man benutzt die so eingerichteten Schleudermaschinen hauptsächlich zum Bleichen und Bläuen von Kötzern (Cops) und erzielt dabei ein gutes gleichmässiges Produkt. Wichtig bei der Benutzung der Schleudertrommel zum Bleichen und Färben ist noch, wie sich herausgestellt hat, dass man dieselbe abwechselnd nach rechts und links umlaufen lässt.

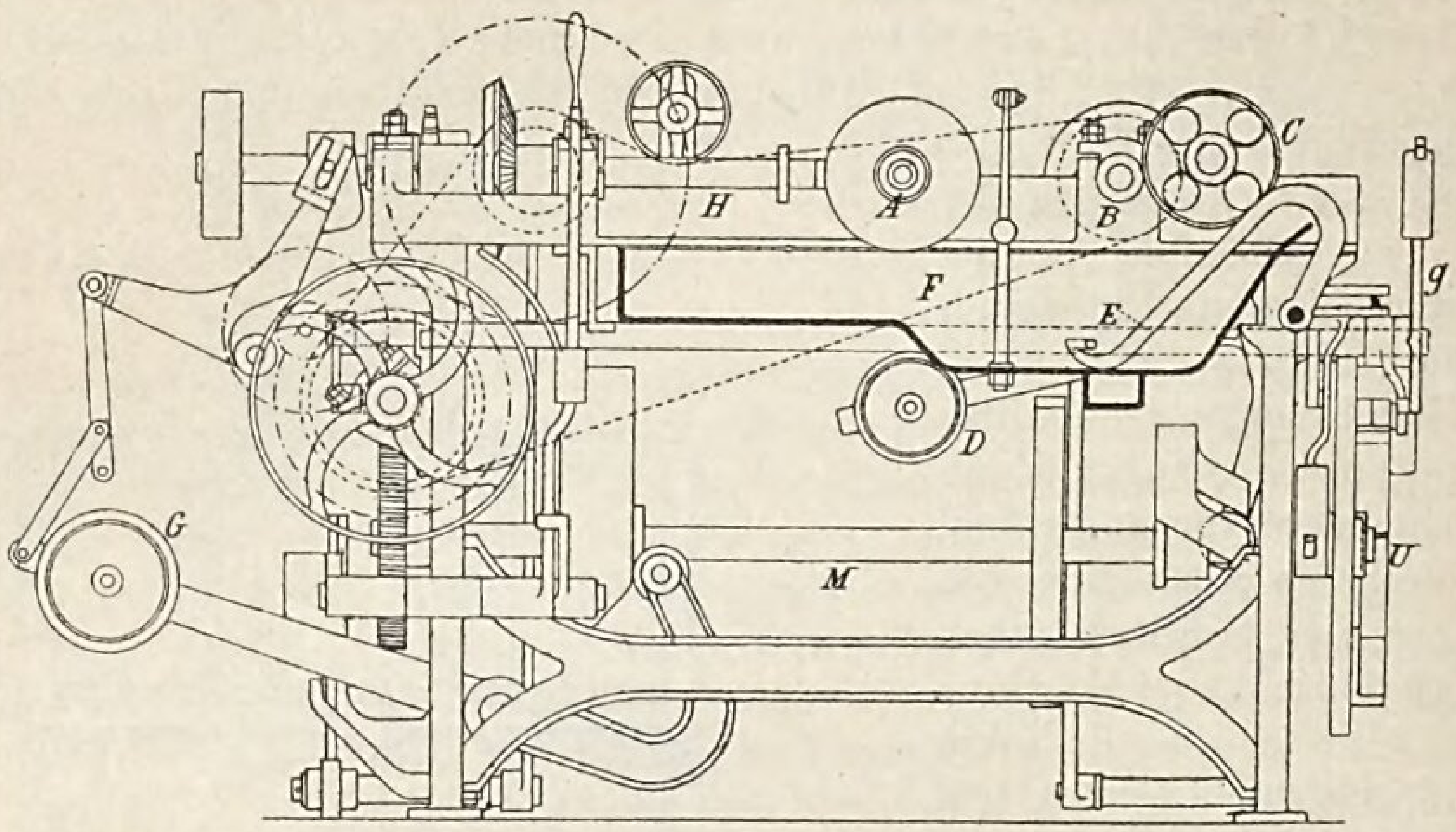
Fig. 348 und 349.



Zum gleichmässigen Durchtränken der Garnsträhne mit Farbeflüssigkeit, Beize, Oellauge, Schlichte o. dgl. werden in den Garnfärbereien, namentlich bei der Indigo- und Türkischrothfärberei, sogen. Passirmaschinen (oder Durchziehmaschinen) benutzt, deren allgemeine Einrichtung durch Fig. 350 (S. 860) veranschaulicht ist und deren verschiedene Arbeitsvorgänge selbstthätig auf einander folgen: Zunächst wird die an der Achse H senkrecht zu derselben gelagerte Rolle A gegen die Rolle B geschoben, damit ein Arbeiter die zu behandelnden Garnsträhne leicht über beide Rollen A und B hängen kann. Die auf dem Gewichtshebel D gelagerte Quetschwalze C presst nun gegen die Rolle B, der Hebel E, welcher über der Rolle B steht, senkt sich in die gezeichnete Lage und zieht dabei die Strähne in das Bad im Behälter F, so dass dieselben bei der erfolgenden Drehung der Rolle B mitgenommen und in dem Bade durchgezogen werden. Nach einer bestimmten Zeit werden dann die Strähne,

indem die Achse *H* durch das Gewicht *G* zurückgeführt wird, gespannt, die Walze *C* und der Hebel *E* kehren in ihre frühere Lage zurück und die Achse *H* dreht sich, wobei die Strähne ausgerungen werden. Die Achse *H* windet dann durch ihr Zurückdrehen die Strähne wieder auf, die Rolle *B* macht eine Umdrehung und die Achse *H* ringt durch

Fig. 350.



Vorwärtsgang wieder aus. Dies wiederholt sich zweimal, um auch die über den Rollen liegenden Theile möglichst gleichmässig auszuringen. Darauf werden die Gewichte *G* gehoben und die Maschine steht still, um die gefärbten Strähne abnehmen und frische auflegen zu können. Die Aus- und Einrückung dieser verschiedenen Bewegungen erfolgt durch Curvenscheiben von der Welle *M* aus.

Die Zeitdauer, während welcher die Strähne durch das Bad gezogen werden, ist bei den verschiedenen Färbeprocessen verschieden. A. Wever u. Comp. in Barmen haben an dem selbstthätigen Bewegungsmechanismus eine Einrichtung zu beliebiger Aenderung der Dauer des Durchziehens getroffen. Während jeder vorstehend beschriebenen, zusammen gehörigen Arbeitsvorgänge macht die Welle *M* eine Umdrehung. Eine unabhängige Aenderung der Dauer des Durchziehens wird dabei durch eine Geschwindigkeitsänderung der Welle *M* erzielt; dieselbe wird von der Schnecke *N* (Fig. 351) angetrieben und ist zu diesem Zwecke der Schnecke *N* eine doppelte Geschwindigkeit zu ertheilen. Einmal erfolgt die Mitnahme der Schnecke *N* seitens ihrer Achse unmittelbar durch die Klauenkuppelung *o*, das andere Mal mittelbar durch das Rädervorgelege *P* bis *S* und die Kuppelung *T*. Die beiden Kuppelungshälften *o* und *T* sind durch eine Schiene mit einander verbunden, so dass immer nur eine derselben im Eingriffe mit der Schnecke *N* sein kann. Die genannte Verbindungsschiene ist nun an einen auf der Welle *d* festsitzenden Hebel angeschlossen. Auf der Welle *d* stecken noch die Gewichtshebel *c*, *g* und *h* (Fig. 352), wovon *g* fest, die beiden anderen lose, sowie fest die mit vorstehenden Zapfen versehenen Hebel *e* und *f*. Die Hebel *c* und *h* haben Rollen *a* und *m*, mit denen sie auf dem Umfange der Scheibe *U* aufruhen. Während des Durchziehens der Strähne ist nun die Kuppelung *T* eingerückt, die Schnecke *N* dreht sich langsam, während die Rolle *a* auf dem Ringstücke *b* der Scheibe *U* läuft. Die Länge des Ringstückes *b* wird durch die Beilagen b_1 verändert. Wenn dann der Hebel *c* einfallen kann, schlägt derselbe gegen den Hebel *f* und wird die Kuppelung *o* dadurch geschlossen, bis, wenn die Rolle *m* des Hebels *h* in den Ausschnitt *n* der Scheibe *U* fallen kann, die langsame Geschwindigkeit durch die Kuppelung *T* wieder eingerückt wird. Das Verhältniss der beiden Geschwindigkeiten der Schnecke *N* ist etwa 1 : 9, wobei die Antriebscheiben 70 Umgänge in der Minute machen. Die Durchziehmaschinen werden gewöhnlich doppelseitig zur gleichzeitigen Bedienung durch zwei Arbeiter ausgeführt; die tägliche Leistung ist dann bis zu 2500 Kilogrm. Garn.

Gebr. Sulzer[1]) führen eine Garntrockenmaschine aus, bei welcher die Garnsträhne abwechselnd in frei hängender und liegender Stellung der heissen Luftströmung ausgesetzt werden und erst mit der vorschreitenden Trocknung in immer höhere

Fig. 351.

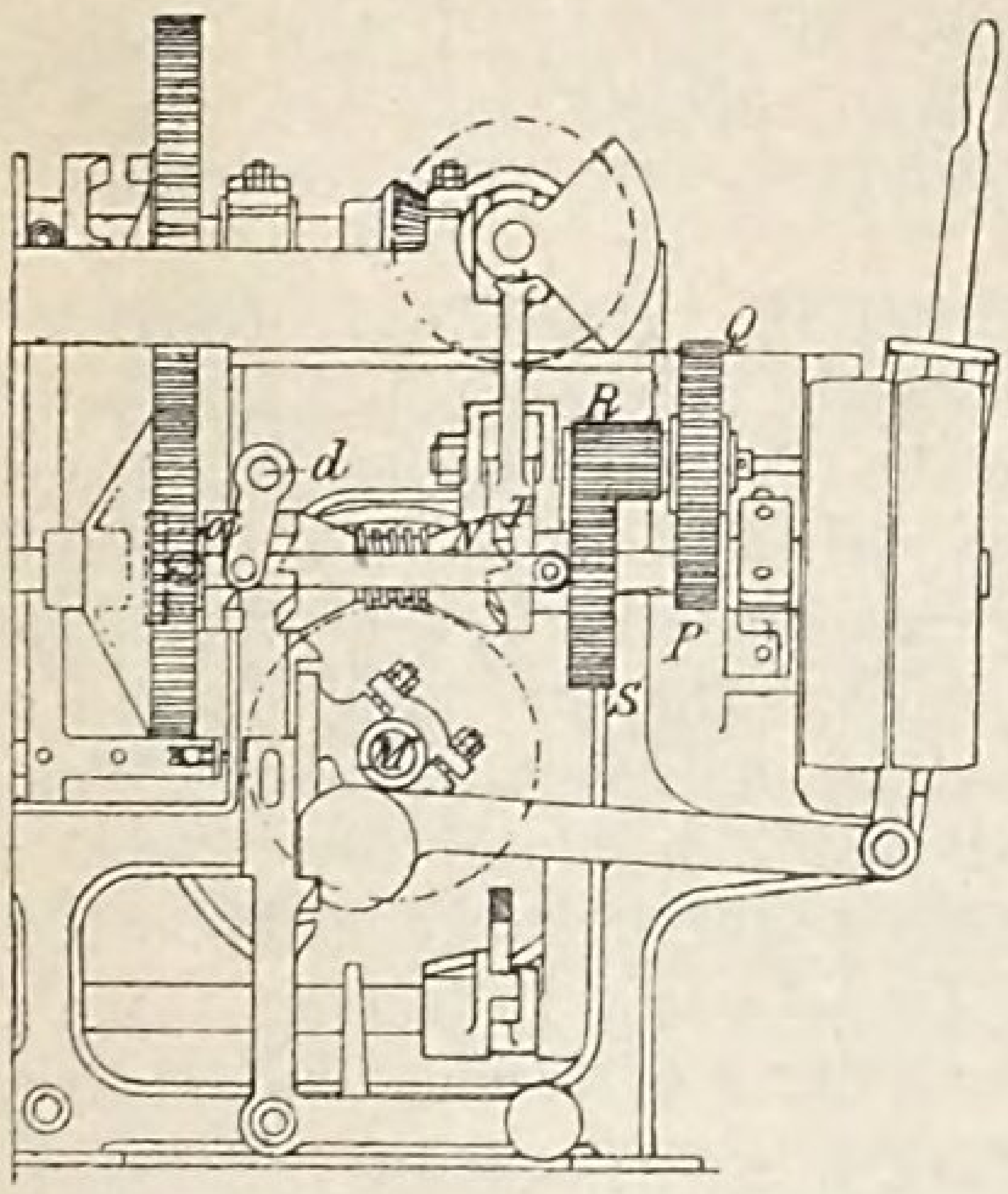
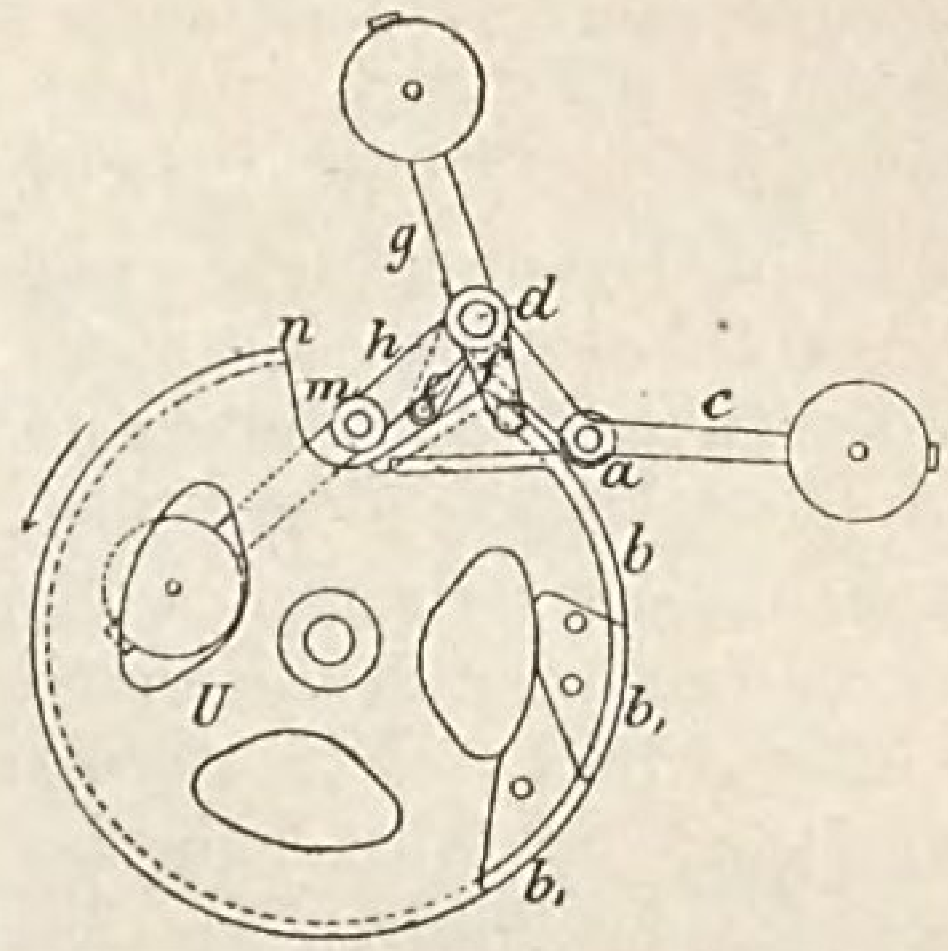
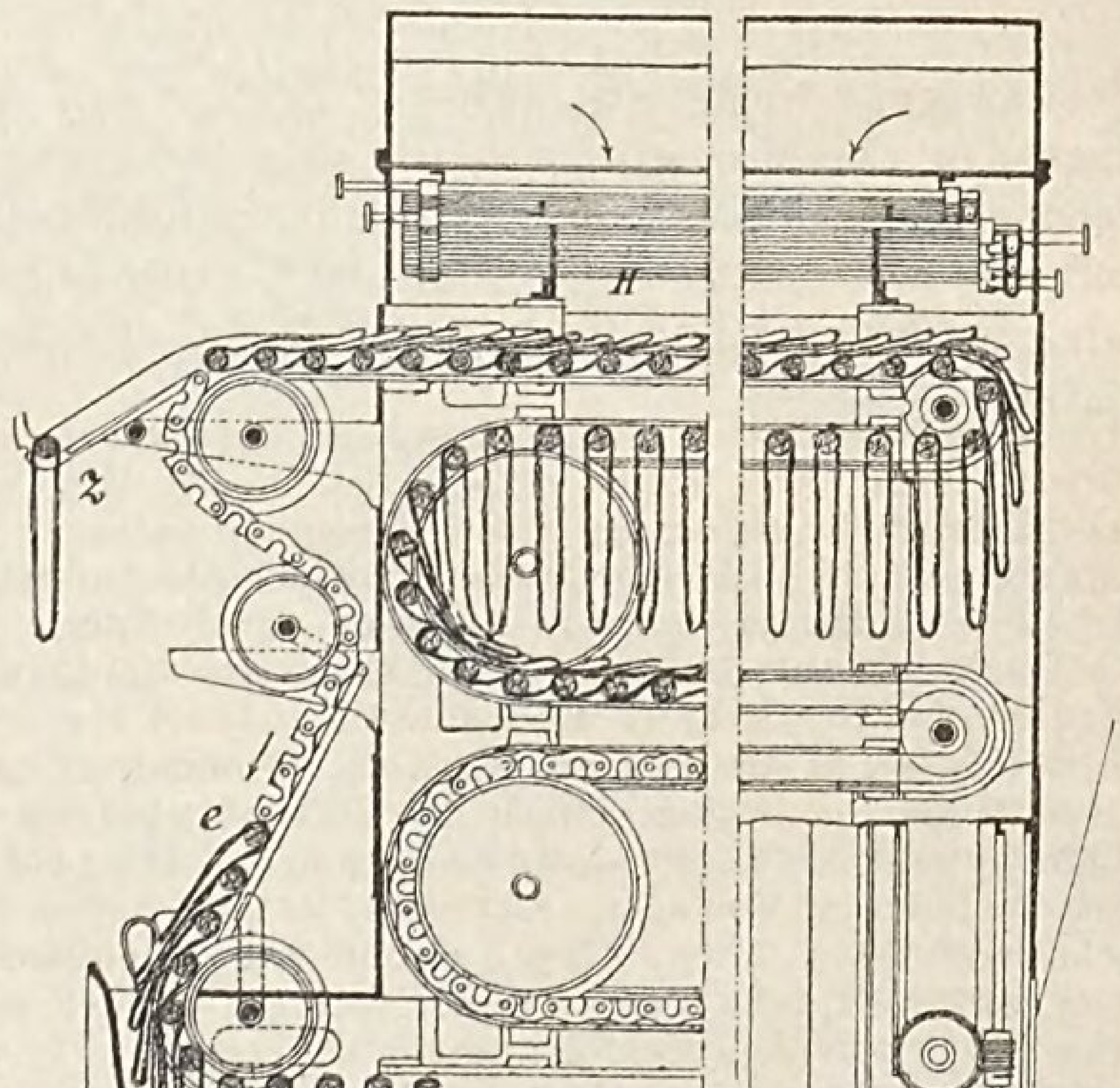


Fig. 352.



Temperatur gelangen. Die Garnsträhne werden bei *e* auf Stangen gehängt, welche, wie aus Fig. 353 zu entnehmen, in endlose hin- und hergeführte Ketten eingelegt werden. Aehnlich ist die von der Sächs. Maschinenfabrik Hartmann in Chemnitz gebaute Garntrockenmaschine und besteht ein Unterschied der Sulzer'schen Maschine namentlich in der Führung der Ketten, der oberen Anordnung des Heizrohrsystemes *H* sowie darin, dass die Aufgabe und Abnahme der Garnsträhne bei *z* auf eine und dieselbe Seite verlegt ist. Letzteres erleichtert die Bedienung, da das Zurücktragen der Stangen wegfällt und ein nur geringer Vorrath derselben genügt. Indem sich beim Rückwärtsgange der Ketten die Strähne über einander legen, werden dieselben durch den von einem Flügelgebläse hervorgerufenen heissen Luftstrom einmal entlang der Fäden und

Fig. 353.



1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. 78.

dann quer zu diesen durchdrungen. Die Enden der Stangen laufen, um bei dem Rückwärtsgange der Ketten vor dem Herabfallen gesichert zu sein, in besonderen Führungen an den Wänden der Maschine und werden die Stangen während ihres Ganges durch die Maschine zur Ausgleichung des Trocknens etwas gedreht. Dies erfolgt durch aufgesteckte Sternräder, welche gegen vorstehende Zapfen treffen. Die Temperatur des Luftstromes, welche oben ungefähr 60° beträgt, sinkt bis zum Austritte aus der Maschine auf 30° herab. Eine Maschine von 5 Meter Länge, 3,5 Meter Breite und 4 Meter Höhe trocknet in 11 Stunden 1300 bis 1400 Kilogrm. Garn und benöthigt zum Betriebe etwa 4 Pferdekr.

Wollfärberei. I. Wollfärberei (Schönfärberei)[1]. Die Wolle (Streich- und Kammwolle) wird entweder ungesponnen als Flockwolle, oder gesponnen als Garn, oder als Gewebe, als Tuch oder Zeug gefärbt. Da bei der Verarbeitung der Wolle stets ein Theil beim Weben, Walken und Scheeren abfällt, so ist es vortheilhaft, die Wolle im gesponnenen Zustande zu färben. Wenn die zu erzeugende Farbe ächt werden soll, so werden die zu färbenden wollenen Stoffe vorgebeizt. Dies geschieht durch Kochen (Ansieden) der Wolle in einer Lösung von Alaun und Weinstein; oder Weinstein und Eisenvitriol. Für gewisse Farben wendet man Zinnchlorid oder Pinksalz an. Theerfarben mit Ausnahme der farbigen Anthrachinonabkömmlinge und die Induline haben für das Färben der Streichwollgewebe (Tuch) wenig Bedeutung, eine desto grössere aber für die Färberei der (glatten) Kammwollstoffe (Merino, Thibet, Orleans).

Blaufärberei. Der wichtigste Theil der Wollfärberei ist die Blaufärberei. Am häufigsten erzielt man die blaue Farbe mit Indig, der die schönsten und dauerhaftesten Farben erzeugt, oder für Merinos und ähnliche Stoffe mit Berlinerblau, oder endlich ordinäre Zeuge mit Blauholz und Kupfersulfat. Ob ein Wollstoff mit Indig, Berlinerblau oder Kupfersalzen gefärbt ist, lässt sich auf folgende Weise erkennen: Mit Indig gefärbte Wolle verändert beim Kochen mit Kalilauge oder beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure ihre Farbe nicht. Mit Berlinerblau gefärbte Wolle nimmt beim Kochen mit Kalilauge eine rothe Farbe an und entfärbt sich dann beim Berühren mit Schwefelsäure. Mit Kupfersalz gefärbte Wolle endlich wird durch verdünnte Schwefelsäure roth und hinterlässt kupferhaltige Asche.

Indigblau. Wolle wird durch Indig in der Küpe oder durch Indigdisulfosäure gefärbt.

Färben in der Küpe. Die Theorie dieser Arbeit ist einfach die, dass man die zu färbende Wolle in eine Auflösung von Indigweiss in einer alkalischen Flüssigkeit bringt, und dann der Luft aussetzt.

$$\underset{\text{Indigweiss}}{C_{16}H_{12}N_2O_2} + O = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + H_2O$$

Indigküpen. Das Gefäss, in welchem die Auflösung des Indigs vorgenommen wird, heisst die Küpe. Dieser Name ist auch auf das Verfahren des Färbens übergegangen. Man theilt die Küpen ein in warme und kalte Küpen. Zu den warmen rechnet man die Waid- und die Potaschenküpe, zu den kalten die Vitriol-, die Harn-, die Zinkküpe, die hydroschwefligsaure Küpe, die Operment- und die Zinnoxydulküpe.

Waidküpe. Die Waidküpe (Pastelküpe) oder warme Küpe dient besonders zum Färben der Streichwolle und des Tuches; sie gibt die schönsten, glänzendsten und haltbarsten Farben unter allen Küpen, und besonders satte und lebhafte, wenn sie mit der besseren Sorte Waid angemacht ist. Früher, als der Indig nicht bekannt war, wurde sie mit Waid angesetzt und verdankte dann ausschliesslich diesem ihre färbende Eigenschaft: später ersetzte man, um das Färbevermögen zu vermehren, den Waid zum Theil durch Indig. Gegenwärtig setzt man den Waid zu der Waidküpe nicht sowohl wegen des darin enthaltenen Indigs, als vielmehr, um dadurch eine Gährung hervorzurufen, durch welche der Indig zu Indigweiss reducirt und aufgelöst wird. Um eine Küpe, die gewöhnlich aus Eisen oder Kupfer ist, anzustellen, füllt man sie zuerst mit weichem Wasser und setzt dann je auf 500 Liter Wasser 1 Kilogrm. feingemahlenen Indig, 13,5 Kilogrm. Waid, 0,5 Kilogrm. Krapp, 0,5 Kilogrm. Kleie und 0,5 Kilogrm. Potasche, während die Temperatur auf 80 bis 90° gebracht und so etwa 2 Stunden erhalten wird. Hierauf setzt man 0,5 Kilogrm. gebrannten und zu Milch gelöschten Kalk hinzu, hört aber mit dem Feuern auf, so dass die Küpe langsam abkühlt. Nach einiger Zeit, welche je nach den Umständen von 12

1) Vgl. V. Joclet: Handbuch der gesammten Wollenfärberei (Leipzig 1878).

Stunden bis selbst einigen Tagen variiren kann, stellt sich eine Gährung ein, wobei der Indig allmählich reducirt und aufgelöst wird. Es erscheinen auf der Oberfläche blaue Blasen und blaue, mit kupferrothem Schiller spielende Streifen und ein eigenthümlich ammoniakalischer Geruch stellt sich ein. Der Kalk muss in der Flüssigkeit ein wenig vorherrschen. Nach beendigter Reduction des Indigs erscheint die Flüssigkeit klar und von weingelber Farbe. Es ist nicht leicht die eigenthümliche Rolle des Krapps und der Kleie in der Waidküpe genügend zu erklären. Es ist wahrscheinlich, dass aus gewissen Bestandtheilen des Krapps und der Kleie, z. B. aus dem Zucker des Krapps, den Pektin- und Gummistoffen und der Stärke, welche die Kleie enthält, zunächst wesentlich Milchsäure sich bildet und dass diese sodann in Buttersäure übergeht, wobei Kohlensäure und Wasserstoffgas frei werden, welches letztere im *status nascens* das Indigblau zu Indigweiss reducirt. Der Waid erleidet dagegen eine andere Art von Gährung, welche am besten als langsame Fäulniss bezeichnet werden kann, dabei entsteht als wesentliches Produkt Ammoniak, wodurch das Indigweiss gelöst wird. Beide Arten von Gährung scheinen für das Gelingen der Küpe wesentlich zu sein. Bei blossem Zusatze von Waid zu derselben würde nämlich die Fäulniss zu rasch vor sich gehen und eine gänzliche Zerstörung des Indigs herbeiführen. Durch die bei der Gährung der Kleie und des Krapps sich bildende freie Säure wird die Fäulniss des Waids in dem Grade unterdrückt, dass zwar die zur Lösung des Indigweisses nothwendige Menge Ammoniak sich entwickelt, aber kein Indig zerstört wird. Der Kalk hat die Bestimmung, die durch die Gährung gebildete Säure zu sättigen, welche sonst das Ammoniak neutralisiren und dadurch dem Indigweiss sein Lösungsmittel entziehen würde; er wirkt in gleichem Sinne wie die Säure dem zu schnellen Verlauf der Gährung entgegen und trägt deshalb das Seinige zur Verhinderung der Zersetzung des Indigs bei.

Potaschenküpe. Zur Darstellung der Potaschen- oder Sodaküpe, indischen oder Indigküpe nimmt man auf 12 Th. Indig, 8 Th. Krapp, 8 Th. Kleie und 24 Th. Potasche, erwärmt anfänglich auf 50°, und setzt nach 36 Stunden noch 12 Th. und nach 48 Stunden abermals 12 Th. Potasche hinzu. Nach 3 Tagen ist die Gährung so weit vorgeschritten, dass die Küpe zum Färben bereit ist. Diese Küpe färbt schneller und besser als die Waidküpe und ist auch weit leichter zu behandeln. Man benutzt sie zu Elbeuf und Louviers in Frankreich, so wie vielfach in Deutschland zum Färben des Tuches. In der neueren Zeit kommt die mit Natriumcarbonat und Aetzkalk dargestellte Sodaküpe immer mehr und mehr in Aufnahme.

Vitriolküpe. Bei der Vitriolküpe (kalte Küpe) wird Indig mit Wasser, Ferrosulfat, Kalk (oder Kali und Natron) zusammengebracht. Die Flüssigkeit wird sehr bald entfärbt und wird besonders, um schnell zu färben, angewendet. Die Reduction des Indigs geht hierbei dadurch vor sich, dass der Kalk dem Ferrosulfat unter Bildung von Gyps Ferrohydroxyd abscheidet, welches Wasserzersetzung bewirkt; der Sauerstoff des Wassers oxydirt das Oxydul zu Oxyd, während der Wasserstoff zu dem Indigblau tritt und reducirten Indig bildet:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2FeSO_4 + 2Ca(OH)_2 = C_{16}H_{12}N_2O_2 + 2CaSO_4 + Fe_2O_3, H_2O$$

Die Vitriolküpe wird häufiger zum Färben von Baumwollen- und Leinenstoffen, als in der Wollfärberei benutzt. Zuweilen ersetzt man das Ferrosulfat durch Zinkstaub und stellt dadurch Zinkküpe dar.

Harnküpe. Die Harnküpe wird durch Auflösen von Indig in faulem Harn dargestellt. Die Reduction des Indigs geschieht durch die organischen Substanzen des faulen Harnes, die Lösung des reducirten Indigs durch das durch die Fäulniss des Harnstoffs entstandene kohlensaure Ammon. Man benutzt die Harnküpe zum Färben von Wolle und Leinen, wiewohl sehr selten.

Die hydro- oder unterschwefligsaure Küpe (von Schützenberger, 1873) wird auf folgende Art dargestellt: Man bringt eine concentrirte Lösung von Natriumbisulfit mit Zinkgranalien zusammen. Das Zink löst sich ohne Wasserstoffentwickelung und es bilden sich unterschwefligsaure Salze:

$$SO_2 + H_2O + Zn = ZnSO_3 + H_2 \text{ und } SO_2 + H_2 = H_2SO_2.$$

Das Zinkoxyd wird durch Zusatz von Kalkmilch abgeschieden. Die bei Luftabschluss filtrirte Flüssigkeit wird mit Indig und Natron oder Kalkhydrat zusammengebracht, wodurch man in kurzer Zeit eine Lösung von Indigweiss hat.

Opermentküpe. Die Operment- oder Arsenküpe dient mehr in der Zeugdruckerei als zum Blaufärben der Wolle. Man stellt sie durch Auflösen von Operment (Schwefelarsen As_2S_3) und Indig in Kalilauge dar, und trägt die Lösung mit Gummi verdickt auf. Operment und Kali geben unter Wasserzersetzung Kaliumarseniat und Kaliumthiosulfat und -hyposulfit; der frei werdende Wasserstoff verbindet sich mit dem Indigblau zu Indigweiss.

Zinnküpe. Bei der Zinnküpe bringt man den Indig mit einer Auflösung von Zinnoxydul in Aetzkali zusammen, oder kocht Aetznatron mit Indig und metallischem Zinn. In beiden Fällen bildet sich Indigweiss neben Alkalistannat. Diese Küpe wird ebenfalls hauptsächlich in der Zeugdruckerei angewendet. In neuerer Zeit wendet man zuweilen die Zuckerküpe an,

bei welcher Milch- oder Stärkezucker bei Vorhandensein von Alkalien als Reductionsmittel benutzt wird.

Sächsischblau. Blaufärben der Wolle durch Indigdisulfosäure. Wie bereits Seite 844 angegeben, löst sich der Indig in concentrirter Schwefelsäure und bildet mit derselben die Indigdisulfosäure $C_{16}H_8N_2O_2(HSO_3)_2$. Dieselbe dient zum Blaufärben der Wolle. Um die Lösung derselben (die Indigcomposition) darzustellen, löst man 1 Th. Indig in 4 bis 5 Th. rauchender Schwefelsäure, schüttet die Lösung in einen Kessel mit Flusswasser, und bringt in die Flüssigkeit Flockwolle, die man darin 24 Stunden liegen lässt. Nach Verlauf dieser Zeit, während welcher sich die Indigschwefelsäure auf die Wolle niedergeschlagen hat, lässt man die Wolle abtropfen, bringt sie dann in einen Kessel mit Wasser, welches mit etwas kohlensaurem Ammon, Natron oder Kali versetzt worden ist und lässt sie mit demselben einige Zeit lang sieden. Die so erhaltene Lösung (abgezogenes sächsisches Blau oder Bläue) wird zum Blaufärben angewendet. (Der Bergrath Barth zu Grossenhain in Sachsen — 1740 — ist der Erfinder dieser Färbemethode.) Soll Wolle mit dieser Lösung blau gefärbt werden, so wird sie mit Alaun ausgesotten und dann mit dieser Flüssigkeit behandelt. Es bildet sich auf der Wolle indigdisulfosaure Thonerde.

Wiederbelebung des Indigs. Um aus den Abfällen, den Lumpen von Tuch u. s. w., welche mit Indig gefärbt sind, den Indig wieder zu gewinnen, behandelt man die Zeuge mit verdünnter auf 100° erwärmter Schwefelsäure. Es löst sich die Wolle auf, während der Indig unlöslich zu Boden fällt. Militärtücher können bis zu 2 bis 3 Proc. Indig geben. Die saure Lösung der Wolle wird mit Kreide neutralisirt; das entstehende Calciumsulfat ist in Folge der damit gemengten stickstoffhaltigen Substanz als Düngemittel geschätzt.

Blaufärben mit Berlinerblau. Mit Berlinerblau (Kaliblau) färbt man Wolle auf zweierlei Art. Die erste Art besteht darin, die Wolle mit einer Eisenoxydlösung zu tränken, und dann durch eine Lösung von Ferrocyankalium, welche mit Schwefelsäure angesäuert ist, zu ziehen. Das zweite Verfahren *(Bleu de France)* beruht auf der Benutzung der zersetzenden Einwirkung der Luft auf die Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure. Man taucht die Zeuge in eine Auflösung von Ferro- oder Ferricyankalium, Schwefelsäure und Alaun in Wasser, und setzt sie nachher der atmosphärischen Luft aus; die Ferro- oder Ferricyanwasserstoffsäure zersetzt sich in entweichende Blausäure und in auf der Faser zurückbleibendes Berlinerblau. — Das Verfahren von Meitzendorf, vermittels des Berlinerblau's Farbentöne darzustellen, die den durch Sächsischblau hervorgebrachten nicht nachstehen, beruht auf der Anwendung des Ferricyankalium. Danach nimmt man eine Lösung von Ferricyankalium, Zinnchlorid, Weinsäure und Oxalsäure, in welcher man die Wolle erhitzt. Die Oxalsäure bewirkt die Lösung des Berlinerblau's, welches letztere beim Färben nur in aufgelöster Form wirken kann, während das unlösliche unbenutzt verloren geht. Die Weinsäure erhöht den Glanz und die Lebhaftigkeit der Farbe.

Blaufärben mit Blauholz und Kupfersalz. Um mit Blauholz und Kupfersalzen blau (Holzblau) zu färben, bereitet man ein Bad, in welchem man Blauholz kochen lässt und bringt dann Alaun, Weinstein und schwefelsaures Kupfer hinzu. In dieser Brühe lässt man die Wolle kochen. Nach dem Ausfärben werden die Zeuge durch Kochen in einem Bad von Blauholz, Zinnchlorür, Alaun und Weinstein geschönt. Die mit Blauholz gefärbten und darauf geschönten Tuche haben vor dem mit Indig im Stück gefärbten den Vorzug, dass sie durch Reibung und durch den Gebrauch nie weiss werden. Statt des Blauholzes nimmt man zu halbächten Farben auch Orseille und Persio.

Blaufärben der Wolle mit Theerfarben. Zum Blaufärben der Wolle mit Theerfarben verwendet man Alkaliblau und Methylenblau, schwarzblaue Töne erzielt man mit den Indulinen.

Zum Färben der Wolle, Seide und der türkischrothgebeizten Baumwolle mit Indophenol bereitet man folgende Mischung: 10 Liter Essigsäure, 10 Liter Zinnacetat, 2000 Grm. Indophenol, 5 Liter essigsaurer Kalk 18° B. und 1 Liter holzessigsaures Eisen 10° B. Man erwärmt behufs Reduction und giesst in 500 Liter Wasser. Man behandelt in dieser Flotte die Stücke während 2 Stunden bei 60°, wäscht und oxydirt mit Bichromat. Die leicht gechlorte Wolle färbt sich leichter und gibt ein dunkleres Blau, welches den kochenden Seifen viel besser widersteht. Nach Rosenstiehl's Vorschlag kann die Wolle auch im alkalischen Bade gefärbt werden; man taucht sie bei 50° 2 Minuten in 1 Liter Wasser, 200 Grm. Sodakrystalle, 25 Grm. Indophenol, 25 Grm. Traubenzucker; dann setzt man während einigen Minuten der Luft aus und entwickelt das Blau vollständig durch Chromen (vgl. J. 1882. 984).

Die Badische Anilin- und Sodafabrik bringt unter der Bezeichnung Alizarinblau S durch Zusatz von Natriumbisulfit löslich gemachtes Alizarinblau in den Handel (S. 833), welches Indigo in vielen Fällen verdrängt hat. Die Wolle wird mit Chrom gebeizt durch Ansieden mit 3 Kilogrm. doppelt chromsaurem Kalium und 2,5 Kilogrm. Weinstein auf 100 Kilogrm. Waare. Wollgarn, Kammzug und lose Wolle erfordern für helle Färbungen nur ein einstündiges Beizen mit 2 Proc. Kaliumbichromat und 1 Proc. Weinstein. Es ist unerlässlich beim Färben Kalk haltiges Wasser durch Zusatz von Essigsäure zu corrigiren. Die Wolle wird im Farbbade gut umgezogen, bis das letztere klar ist, dann kochend aufgefärbt, wobei weiteres Umziehen nicht mehr oder nur sehr mässig nöthig ist. Das Färben muss so lange in kochendem Bade fortgesetzt werden, bis die anfänglich röthlich aufgehende Farbe sich vollständig auf der Wolle fixirt hat und reinen Ton zeigt (vgl. J. 1882. 580; 1883. 582).

Gelbfärberei. Die zum Gelbfärben der Wolle früher am häufigsten angewendete Substanz war der Wau, der die Eigenschaft hat, beim Zusammenbringen mit einem Alkali weniger roth gefärbt zu werden, als die übrigen pflanzlichen gelben Farbstoffe. Die Waugelbfarben bleiben an der Luft ziemlich lange unverändert, obgleich ihre Haltbarkeit mit der der Indigfarben nicht zu vergleichen ist. Die Wolle wird zuerst mit einer Lösung von Alaun und Weinstein und dann in einem frischen Bade von Wau gekocht. Mit etwas Fisetholz oder Krapp versetzt, erhält man rothgelb, mit etwas Indigschwefelsäure citronengelb. — Des Gelbholzes bedient man sich weniger zur Darstellung von reinem Gelb als von gemischten Farben. Die grosse Menge der in dem Gelbholz enthaltenen eigenthümlichen Gerbsäure bewirkt, dass mit dem Gelbholz ohne Beizen gefärbt werden kann, obgleich die so behandelte Flockwolle eine für das Verspinnen sehr nachtheilige Härte annimmt. Der Vorschlag, aus den Abkochungen des Gelbholzes die Gerbsäure durch Hautabfälle zu fällen, ist insofern unvortheilhaft, als die in dem Gelbholz enthaltene Gerbsäure eine gelbfärbende ist, und das Gelbholz durch Entfernung dieser Säure des grössten Theils seines Farbstoffs beraubt werden würde. — Das Fisetholz wendet man vorzugsweise zum Gelbfärben der Merinos an. — Goldgelb wird auf Wolle mittels gelber Theerfarben, wie Martiusgelb, Victoriaorange, Aurantia, Chrysoïdin, Tropaeolin, Orangé oder Pikrinsäure erzeugt. Bei der Herstellung der Lösungen der gelben Theerfarben für die Zwecke der Gelbfärberei ist dem Umstand Rechnung zu tragen, dass alle diese Farbstoffe Salze sind, dass aber der färbende Bestandtheil entweder Farbsäure oder Farbbase ist und dass nur gleichnamige Farben mit einander gemischt werden können.

Rothfärberei. Bei dem Rothfärben der Wolle wendet man entweder Krapp oder aus Anthrachinon dargestelltes Alizarin an. Die Krappfärberei zerfällt in das Ansieden und das Aussieden im Krappbade. Bei derselben muss möglichst reines Wasser angewendet werden, da besonders Kalksalze der Farbe einen eigenthümlich violetten Ton geben. Das Ansieden geschieht in einer Lösung von Alaun und Weinstein, das Aussieden in dem Krappbad, in welchem der Krappgehalt mindestens die Hälfte vom Gewicht der Wolle beträgt. Nach dem Ansieden wird die Wolle sorgfältig ausgewaschen, um alle holzigen Theile, die an der Wolle hängen, zu entfernen. Seit etwa 15 Jahren ist der Krapp durch das vom Anthrachinon derivirende Alizarin zum grössten Theil ersetzt worden[1]). — Das Rothfärben mit Cochenille geht ebenso wie die Krappfärberei durch Ansieden und Aussieden vor sich. Die Töne mit einem Stich ins Gelbe führen den Namen Scharlach, die mit einem Stich ins Rothe Ponceau. Man siedet mit einem Bad aus Cochenille, Weinstein und Zinnsalz an und färbt mit Cochenille und Zinnsalz aus. — Mit allen rothen Theerfarben lässt sich die Wolle mit Leichtigkeit färben, deren Affinität zu diesen Farbstoffen so bedeutend ist, dass die Lösung eines solchen Farbstoffes durch Digestion mit Wolle fast vollständig entfärbt werden kann. Die Theerfarbstoffe, namentlich die seit einigen Jahren aufgetauchten Azofarben (Scharlach, Ponceau, Bordeaux) finden zum Färben von glatten Wollstoffen ausgedehnte Anwendung.

Das Roccellin (J. 1884. 1137), der durch Diazotirung von Naphtylaminsulfosäure und Paarung mit β-Naphtol hergestellte Farbstoff, ist einer der echtesten der Azoreihe und vor allem, wie aus seiner Benennung hervorgeht, dazu bestimmt, die Orseille (Roccella tinctoria) zu ersetzen, lässt sich jedoch auch in gewissen Fällen für rothe und

1) Ueber die Wollfärberei mit Alizarin vergl. G. Auerbach, Das Anthracen und seine Derivate, 2. Aufl. Braunschweig 1880.

karmoisinrothe Töne an Stelle von Cochenille und Krapp verwenden. Auf der vegetabilischen Faser konnte das Roccellin bis zur Stunde noch nicht fixirt werden. Das Färben der Seide, wofür es in grossen Mengen verwendet wird, geschieht wie gewöhnlich unter Zuzug von Seife und Säure und Schönen in Schwefelsäure. Zur Wollfärberei säuert Roussel das Bad leicht mit Salzsäure an, erwärmt es auf 50° und lässt die Wolle 15 bis 30 Minuten darin verweilen; dann erst gibt man das Roccellin nach und nach zu und steigert die Temperatur allmählich in einer halben Stunde bis auf 90°; hierbei belässt man sie eine weitere halbe Stunde. Unter diesen Bedingungen fallen die Färbungen ganz gleichmässig aus. Durch Zugabe von Chrysoïn erhält man eine Farbe, welche vortheilhaft das Krapproth ersetzen kann. Andere Töne werden aufgefärbt durch Mischungen von Roccellin mit Indigkarmin, Chrysoïn, Orange, Naphtolgelb u. dgl. Den Indigkarmin setzt man erst gegen das Ende der Operation zu, unter gleichzeitiger Beigabe von Schwefelsäure und Glaubersalz. Diese Färbungen sind an der Luft fast ebenso beständig wie Cochenille und ungleich beständiger wie Orseille. Cochenille und Orseille ändern ihre Farbe ins Gelbe durch Säuren und ins Violettrothe durch Alkalien, während das Roccellin unter dem Einflusse dieser Reagentien nichts von der Frische seiner Tönung einbüsst. Der Herstellungspreis der Roccellinfärbungen steht 80 Proc. niedriger als derjenige der mit Hilfe der Cochenille erzeugten, bezieh. 40 Proc. niedriger als derjenige der von der Orseille sich ableitenden Töne. Seit dem Erscheinen des Roccellins hat sich der Verbrauch der Orseille bedeutend vermindert. Hierzu hat übrigens auch die Einführung des Säurefuchsins das ihrige beigetragen [1]).

Grünfärben. Grün stellt man häufig durch die Vereinigung von Blau und Gelb dar. Gewöhnlich färbt man erst die Wolle blau, lässt sie dann mit Weinstein und Alaun kochen und färbt dann mit Gelbholz oder Wau aus. Das zu Spieltischen, Billardüberzügen u. s. w. angewendete grüne Tuch wird auf folgende Weise gefärbt: Man bereitet eine schwache Abkochung von Gelbholz, schüttet in das Bad etwas Sächsischblau und löst darin Alaun und Weinstein. Darauf taucht man die Stücke hinein und erhält das Bad 2 Stunden lang im Sieden. Nach dem Auswaschen bringt man das Tuch in frisches Gelbholzbad, zu welchem man abermals eine kleine Menge Sächsischblau gesetzt hat und färbt es darin aus. Auch mittels Lo-kao (vergl. S. 815) und Theerfarbengrün, namentlich Methylgrün, Malachitgrün, Bittermandelölgrün und früher Jodgrün, färbt man Wolle (Wollgarn, glatte Wollstoffe, Halbwolle u. s. w.) grün. Da das Jodgrün bei höherer Temperatur in Jodviolett und Jodmethyl zerfällt, so darf man in der Appretur von mit Jodgrün aufgefärbten Stoffen keine heissen Walzen anwenden. Das Malachitgrün und ähnliche dem Theer entstammende Grüne wendet man häufig mit Pikrinsäure versetzt an. — Auf ähnliche Weise erzeugt man durch Cochenille, Fisetkolz, Krapp, Gelbholz u. dgl. alle Arten gemischter Farben.

Schwarze Farben. Das Schwarzfärben, d. h. die Erzeugung einer schwarzen Farbe auf Zeugen und Gespinnsten existirt im physikalischen Sinne nicht, da ein Körper nur schwarz genannt wird, wenn er vollkommen dunkel ist und keine Farbe reflektirt, mithin schwarz streng genommen keine Farbe ist. Im technischen Sprachgebrauche rechnet man jedoch schwarz mit zu den Farben und nennt demgemäss denjenigen Theil der Färberei, welcher weisse und farbige Stoffe so verändert, dass sie schwarz erscheinen, das Schwarzfärben. Solche Stoffe, welche die

1) Im Jahre 1877 hat Frankreich 2324254 Kilogrm. Orseilleflechten eingeführt und 510742 Kilogrm. verarbeitete Orseille ausgeführt. Im Jahre 1881 fiel die Einfuhr auf 1486670 Kilogrm., während die Ausfuhr auf 929899 Kilogrm. stieg. Der Verbrauch der Orseille in Frankreich ist heutzutage von geringer Bedeutung und die Fabrikation dieses Produktes ist dem Untergange geweiht. Letztere betrug im Jahre 1877 ungefähr 1700 Tonnen, im Jahre 1866 600 Tonnen. Die Orseille wird kaum noch zur Erzeugung von verschiedenen Tönen von Grau angewendet. Die rothen und granatrothen Töne spielen auf den für Möbelartikel bestimmten Wollstoffen eine hervorragende Rolle. Roccellin gestattet solide und billige Herstellung derselben und dank der Anwendung dieses Farbstoffes ist Roussel dazu gekommen, ungefähr $^3/_4$ der gesammten französischen Produktion der Möbelwollstoffe zu färben. Vorher wurden letztere während 50 Jahren von einem Pariser Färber gefärbt; die blosse Anwendung des Roccellin hat also genügt, um eine Industrie, welche während eines halben Jahrhunderts an einem Orte blühte, von diesem an einen anderen zu verpflanzen.

Eigenschaft besässen, alle Lichtstrahlen zu absorbiren und sich mit Hülfe von Mordants auf der Faser befestigen liessen, wären als schwarze Farbstoffe zu betrachten. Die Erzeugung schwarzer Farben ist jedoch mit zahlreichen Schwierigkeiten verknüpft; die kohlenstoffreichen Körper, wie Russ, Knochenkohle, Weinrebenschwarz und dergl., die als Maler-, Tusch- und Anstrichfarben eine ausgedehnte Anwendung finden, sind in der Färberei nicht anwendbar, weil sie nicht aufgelöst werden können. Um Schwarz zu erzeugen, ist daher, wenn man von der Erzeugung des Anilinschwarz auf der Faser selbst absieht, der Färber genöthigt, durch Vereinigung von chemisch wirkenden Mitteln oder verschiedenen Farben, eine dem Schwarz möglichst nahe kommende Farbe hervorzubringen. — Es haben bekanntlich die Eisensalze, besonders die Oxydsalze, die Eigenschaft mit gerbsäurehaltigen Stoffen wie Sumach, Knoppern, Bablah, Dividivi, Galläpfeln u. s. w. schwarzblaue oder schwarzbraune Verbindungen zu bilden. Auch die Vanadinsäure gibt mit Eisensalzen dunkle Verbindungen. — Ferner lässt sich durch die innige Mischung verschiedener undurchsichtiger Farben die Wirkung einer schwarzen Farbe erreichen. Hieraus folgt, dass durch aufeinander folgende oder auch durch gleichzeitige Niederschlagung verschiedener Farbstoffe auf der Faser sich Schwarz bilden wird, ohne dass eine der Farbesubstanzen für sich schwarz wäre. Fixirte man z. B. auf blaugefärbtem Zeug einen rothen oder gelben Farbstoff, so würde sich sicher ein reines Schwarz bilden, wenn in der That der blaue Farbstoff nur blaue Lichtstrahlen, der rothe nur rothe Lichtstrahlen zu reflektiren im Stande wäre. — Wolle in der Indigküpe blau gefärbt, wird durch Nachfärben in einem Bade aus Krapp und Wau völlig schwarz. Wenn gleich nun auf beide Weisen schwarz gefärbt werden kann, so wird doch in der Regel fast stets durch die Verbindung beider Verfahren Schwarz hervorgebracht. Auf jeden Fall ist beim Schwarzfärben, mit Ausnahme des Anilinschwarz, immer eine gewisse Anhäufung färbender Theile auf der Faser nothwendig. Aber auch ohne Eisensalze und ohne Vereinigung solcher Farbtöne, welche beim Zusammenwirkenlassen eine dem Auge schwarz erscheinende Mischung bilden, lässt sich Schwarz erzeugen, so gibt z. B. eine Abkochung von Blauholz mit Kaliumchromat das seit 30 Jahren etwa in Aufnahme gekommene Chrom- oder Neuschwarz, eine Blauholzabkochung mit Kupfervitriol ein unächtes Blauschwarz. Mit gewissen Metallsalzen, wie Quecksilber, Wismuth- und Bleisalzen, mordancirte Zeuge geben ferner beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder auch mit Natriumthiosulfat oder Schwefelleberlösung schwarze Sulfurete, die namentlich in der Seidenfärberei zur Erzeugung von Schwarz (und auch zum Erschweren) vorgeschlagen worden sind. — Zur Geschichte der Schwarzfärberei die beiläufige Bemerkung, dass die Alten schwarz gefärbte Stoffe so gut wie nicht kannten, seit dem Mittelalter hauptsächlich gewisse Stände, wie der Clerus und der Lehrstand sich schwarz trugen, während gegenwärtig, besonders seit dem J. 1840, Schwarz die Lieblingsfarbe der gebildeten Nationen geworden ist.

Während blaue Farben auf Wolle sehr häufig in der Flocke hervorgebracht werden, wird das Schwarz auf Wolle gewöhnlich auf dem Garn oder dem gewalkten Zeuge erst gefärbt, weil die schwarze Farbe durch die Walke beschädigt werden würde. Aechtes Schwarz, d. h. ein solches, welches nicht ins Bräunliche oder Röthliche tönt, wenn es einige Zeit getragen worden ist, wird gewöhnlich dadurch erzeugt, dass man dem Gewebe einen Grund von Küpenblau gibt. Die häufig beobachtete Thatsache, dass schwarzgefärbte Wollgewebe morsch werden und leicht reissen — man sagt im gewöhnlichen Leben, dass sie beim Färben verbrannt seien — kann auf zweierlei Ursachen zurückgeführt werden, ein Mal nämlich kann das sauerstoffabgebende Eisenoxyd der Eisenbeize zur Schwächung, bez. Verbrennung der Faser beitragen, das andere Mal kommt es in der Färberei nicht selten vor, dass Wollstoffe, die in andern Farben misslungen sind, nachträglich noch schwarz gefärbt werden.

Von den verschiedenen Färbearten, die beim Schwarzfärben der Wolle in Anwendung kommen, seien folgende erwähnt:

Den Sedantüchern, deren hoher Preis und Feinheit auch eine sorgfältige und dauerhafte Färbung bedingen, wird in den Indigküpen ein dunkelblauer Grund gegeben, worauf sie in der Walke sorgfältig ausgewaschen werden. Hierauf lässt man in dem Kessel 0,75 Kilogrm. Sumach und 0,375 Kilogrm. Blauholz auf je 1 Meter des zu färbenden Tuches kochen. In dieser Brühe wird das Stück Tuch nahezu bei Kochhitze 3 Stunden lang herum gehaspelt, darauf herausgezogen und ausgebreitet, um völlig zu erkalten. Hierauf bringt man in das Bad 0,320 Kilogrm. Ferrosulfat auf obige Menge und nachdem sich dieses Salz gelöst, auch das Tuch, welches man bei einer Temperatur, die der Blutwärme nahekommt, eine Stunde lang noch darin herumzieht. Dann lüftet man das Tuch bis zum völligen Erkalten. Die nämliche Behandlung wird dreimal wiederholt. Sobald das Schwarz die verlangte Tiefe erlangt hat, bringt man das Stück in die Walke, in welcher es ausgewaschen wird, bis es keine Farbe mehr abgibt und das Wasser klar abläuft. Ohne Untergrund von Indigblau erzeugt man häufig ein unächtes Schwarz, wobei das Blauholz zur Grundlage genommen wird, in Folge seiner Eigenschaft, mit Eisensalzen eine intensive schwarzblaue Färbung zu geben. Da jedoch das Blauholz die Gerb-

säure nicht in hinlänglicher Menge enthält, damit sein Pigment unmittelbar mit der Wolle zu einer Verbindung zusammenträte, wie z. B. das des Gelbholzes, so wendet man das Blauholz in Verbindung mit gerbstoffhaltigen Stoffen, wie Knoppern, Galläpfel, Sumach u. s. w. an, welche die Eigenschaften besitzen, die Eisenoxydsalze zu fällen.

Das Vienneschwarz, welches die Tuchfabriken zu Vienne (Departement d'Isère) anwenden, wird auf folgende Weise erzeugt. Zu einem Stück Tuch von 30 Kilogrm. Gewicht lässt man im Kessel 6 Kilogrm. Blauholz und 1 Kilogrm. Gelbholz $^1/_2$ Stunde lang kochen, setzt dann 2 Kilogrm. Galläpfel und eben so viel Sumach zu, und lässt wieder $^1/_2$ Stunde lang kochen. Hierauf bringt man das Tuch in das Bad und führt es eine Stunde lang darin um. Das Tuch wird herausgezogen und gelüftet. Nachdem man in dem Bade 2 Kilogrm. Eisenvitriol gelöst hat, bringt man das abgekühlte Tuch wieder herein und führt es eine Stunde lang darin herum, ohne das Bad zum Sieden kommen zu lassen. Man nimmt das Tuch wieder heraus, setzt zu dem Bade 1 Kilogrm. Eisenvitriol und wiederholt die Behandlung. Endlich wird das Tuch in der Walke ausgewaschen. — Ein ähnliches Schwarz ist das Bedarieuxschwarz, welches den Wollstoffen in einem siedenden Bade von Blauholz (3 Kilogrm. auf 1 Stück Tuch von 14 bis 15 Kilogrm. Gewicht), 0,5 Kilogrm. Gelbholz und 3 Kilogrm. Sumach unter Zusatz von 0,75 Kilogrm. Eisenvitriol ertheilt wird. — Das Genferschwarz erhält man aus Blauholz und Gelbholz unter Zusatz von Eisen- und Kupfervitriol mit etwas Weinstein, — das Toursschwarz aus Blauholz, Sumach und Eisenvitriol und etwas Grünspan, indem man fünfmal das Färbebad gibt (man nennt es deshalb auch *noir à cinq feux*) und zwischen jeder Färbeoperation lüftet. Mit einer Abkochung von Seerosenwurzel (*Nymphaea alba*), Blauholz und etwas Schwefelsäure kann man durch Ansieden und Lüften, nachherigen Zusatz von Eisenvitriol oder holzessigsaurer Beize und Ausfärben durch eine Stunde auf Wolle ein schönes und dauerhaftes Schwarz — Seerosen- oder Nenupharschwarz hervorbringen.

Das Chrom- oder Neuschwarz gibt auf Wolle ein dauerhaftes Schwarz. Man erhält es entweder dadurch, dass die Wolle mit Blauholz und Weinstein angesotten und dann in der Lösung von Kaliumbichromat schwarz gefärbt wird, oder dadurch, dass man mit Weinstein und dem Chromat ansiedet und im Blauholz ausfärbt. Nach dem ersten Verfahren werden 50 Kilogrm. Tuch mit der Abkochung von 15 Kilogrm. Blauholz und 1,5 bis 2,5 Kilogrm. Weinstein (anstatt des Weinsteins kann man auch Natriumbisulfat anwenden) ausgesotten, gelüftet, und in einem heissen Wasserbade, in welchem 1,5 Kilogrm. Kaliumbichromat oder 0,75 Kilogrm. dieses Salzes und 0,5 Kilogrm. Eisenvitriol gelöst sind, schwarz gefärbt. Nach der zweiten Methode wird, um 50 Kilogrm. Tuch kohlschwarz zu färben, die Waare mit 5 Kilogrm. Weinstein und 5 Kilogrm. Chromat zwei Stunden lang kochend angesotten und nach dem Lüften und Abkühlen in 30 Kilogrm. Blauholz schwarz gefärbt. Will man blauschwarz erzielen, so gibt man der Salzlösung noch 1 Kilogrm. Kupfervitriol zu. Das Chromschwarz auf Wolle hat vor dem Eisenschwarz den Vorzug, dass es das Tuch nicht rauh beim Anfühlen macht, was bei der Anwendung von Eisensalzen, namentlich bei Eisenvitriol, statt holzsauren Eisens, der Fall ist. — Ersetzt man das Chromat durch Ammonvanadat, so erhält man das Vanadinschwarz. Auch auf Wolle kann man Anilinschwarz erzielen, indem man ein Bad von 1000 Wasser, 80 salzsaurem Anilin, 40 Kaliumchlorat, 5 Salzsäure und 0,1 Ammonvanadat zum Färben anwendet (S. 819).

Weisses Tuch. Weisses Tuch erhält man, indem man das Tuch nach dem Schwefeln durch Kreidewasser zieht, und nach dem Trocknen ausklopft und ausbürstet.

Seidenfärberei. II. Seidenfärberei. Die Seide wird entweder als Rohseide (souple) oder im abgekochten Zustande gefärbt. Die bei der Seidenfärberei angewendeten Bäder dürfen nicht siedend, sondern müssen kalt oder lauwarm angewendet werden. Man hat beim Färben der Seide zu berücksichtigen, dass während der Färbeoperationen der Seidenfaden möglichst unverändert bleibe und nicht in seine einzelnen Coconfäden aufgelöst werde, wodurch selbstverständlich die Stärke des Seidenfadens beeinträchtigt werden würde.

Um die Seide schwarz zu färben verwendet man entweder Blauholz und Eisenbeize (Rostbeize), Blauholz und Kaliumbichromat oder Ammonvanadat, oder Tannin, Galläpfel und andere gerbstoffhaltige Substanzen und Eisensalze oder Anilinschwarz.

Das erstere und zweite Schwarz heisst schlechtweg Holzschwarz, das dritte Schwerschwarz. Das Holzschwarz mit Eisenbeize wird hergestellt durch Mordanciren der Seide mit Ferrinitrat (Rostbeize, *Rouille*) und Ausfärben mit Blauholz; es ist billiger und findet besonders für leichte Stoffe, Bänder u. s. w. Anwendung; eine unangenehme Eigenschaft dieser Farbe besteht darin, dass sie durch die Einwirkung selbst verdünnter Säuren geröthet wird. Theurer und umständlicher ist das Schwerschwarz, dafür hat es aber auch den grossen Vortheil, dass es

durch Säuren nicht verändert wird, dass ferner die Seide in Schwerschwarz eine Gewichtsmenge farbegebender Substanzen aufnimmt, die 60, 80, ja selbst 100 Proc. ihres eigenen Gewichtes beträgt. Der Seidenfärber muss auf Verlangen für 100 Kilogrm. rohe Seide 160, 200, 300, ja selbst (nach E. Kopp[1]) 450 Kilogrm. schwerschwarzgefärbte abliefern. Derartige hochbeschwerte Seide ist als Betrug (J. 1880. 786) anzusehen. In Deutschland wendet man als gerbsäurehaltige Substanz Kastanien- oder Knoppernextract oder sogenannten „schwarzen Seidengrund", ein in Böhmen fabricirten sehr adstringirenden Extract, an. Oft ist die schwarze Seide im höchsten Grade mit Farbe gesättigt, wodurch das Zeug eine scheinbar grosse Stärke erhält, während die Farbe unhaltbar ist und das Zeug abfärbt. Eine solche Farbe heisst Dunstfarbe. Unter dem Mikroskope beobachtet man, dass die Farbe den Seidenfäden nur lose anhaftet. Das Schwerschwarzfärben wird ausgeführt, indem man die Seide zuerst gallirt, d. h. durch ein gerbsäurehaltiges Bad zieht und dann mit Eisensalzen ausfärbt (Mailänderschwarz); das Schwarz, welches einen Grund hat von Blutlaugensalz und salpetersaurem Eisen führt den Namen Blaukesselglanz oder Kaiserschwarz *(Noir impérial)*. In den meisten Fällen gibt man beim Schwarzfärben der Seide zuletzt ein Bad von Blauholz und Seife, in Folge dessen die Seide ihren Glanz, ihre Weichheit und ihren Griff beibehält.

Wohl keine Farbe in der Seidenfärberei hat von jeher zu so viel Spekulationen Veranlassung gegeben, als die Herstellung der Schwerschwarz, da der Zweck, den man in dem gegebenen Falle zu erreichen beabsichtigt, ein doppelter ist, man will nämlich Schwarzfärben, dann will man aber auch erschweren. Das erstere geschieht durch diejenigen Gerbemittel, die, wie Galläpfel, Kastanienextract, Henné u. s. w., eisenbläuende Gerbsäure enthalten, das zweite, das Erschweren, beruht auf der Eigenschaft der Gerbstoffe, sich leicht und vollständig mit thierischen Stoffen, also auch mit der Seide verbinden zu können. Ebenso wie beim Gerben des Leders die Haut an Masse und Gewicht zunimmt, ebenso wirkt die Gerbsäure auf die Seidenfaser ein, indem sie dieselbe anschwellen, voluminöser und deshalb auch schwerer macht. Je reicher an Gerbsäure das Bad ist, desto schwerer wird bis zu einer gewissen Grenze die Seide werden müssen. Ob man ein Eisenoxyd oder ein Eisenoxydulsalz zum Ausfärben anwendet, ist nicht gleichgültig; gallirte Seide durch ein Oxydbad gezogen, wird sogleich schwarz, durch ein Oxydulbad dagegen zuerst blos schwärzlichviolett, dann aber an der Luft nach und nach auch schwarz. Wenn nun gleich die Wirkung des Oxydulsalzes der Wirkung des Oxydsalzes im endlichen Resultate gleicht, so hat dennoch für bestimmte Zwecke bald dieses, bald jenes seine besonderen Vortheile: bei geringeren Mengen von Gerbsäure ist das Eisenoxyd zulässig und nützlich, bei grossen Massen Gerbsäure dagegen nur das Oxydul anwendbar.

Bemerkenswerth ist die Beobachtung von Witz (vgl. S. 854), Cross und Schmidt (J. 1883. 1074), dass durch Chlorkalk, Chlorsäure u. dgl. oxydirte Baumwolle leicht Farbstoffe aufnimmt. Das verwendete Bad besteht aus bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Kaliumchloratlösung, enthaltend auf 1 Mol. $KClO_3$ weniger wie 1 Mol. HCl, aber mehr wie $^1/_5$ Mol., sowie im Liter 0,01 Grm. Vanadium in Form von Chlorür. Die Baumwolle wird in Gestalt von Büscheln, Gespinnst oder Geweben, roh oder ausgelaugt, in die Lösung eingetaucht und alsdann ausgepresst; oder man setzt dieselbe nach dem Eintauchen rasch der Wirkung der Hitze von ungefähr 60° aus, bis die Bildung der chlorigen Säure sich durch Dämpfe oder gelbliche Färbung bemerkbar macht. Oder man benutzt als Bad eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Kaliumbichromatlösung, angesäuert durch 1 bis 2 Mol. Salzsäure oder Schwefelsäure auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$. Die Baumwolle wird $^1/_2$ Stunde in diese Flüssigkeit getaucht, wobei die letztere leicht erwärmt werden kann, um die Wirkungskraft zu vermehren; oder es wird etwas Wasser zugefügt, um die Lösung zu verdünnen und die Wirkung zu schwächen. In jedem Falle wird nach vollendeter Oxydation gut gewaschen und kann hierauf zum Ausfärben geschritten werden.

Seit einigen Jahren geschieht das Schwarzfärben der Seide auch mit Anilinschwarz, insbesondere mit Ammonvanadat.

Eine blaue Färbung wird der Seide mittels Indig, Berlinerblau, Blauholz und Theerfarben ertheilt. Man wendet seltener die Indigküpe, als indigdisulfosaures Natrium (den abgezogenen Indig) an. Um mit Berlinerblau zu färben, taucht man das Zeug zuerst in ein Gemenge von Wasser, Raymond'scher Lauge[2])

1) E. Kopp, Schweizer. Bericht über die chemischen Produkte auf der Wiener Weltausstellung 1873. Schaffhausen 1874 S. 136.

2) Die Raymond'sche Flüssigkeit besteht aus einer Lösung von Eisenvitriol in Salpetersäure und ist identisch mit Rothbeize oder Rouille. Das vermittels dieser Flüssigkeit hervorgebrachte Blau heisst Raymond's-Blau. — Das Napolenblau, viel brillanter als das Raymondblau, erhält zuerst ein Eisenbad mit Zinnsalz, nachfolgt ein mit Schwefelsäure angesäuertes Bad von Ferrocyankalium.

und Zinnchlorür, wäscht es mit Wasser aus und zieht es durch eine siedend heisse Seifenlösung. Nach dem Auswaschen taucht man es in eine Lösung von Ferrocyankalium, die mit etwas Salzsäure angesäuert worden ist. Man erhöht die Schönheit der Farbe, wenn man die gefärbte Seide durch ammoniakhaltiges Wasser zieht. Mittels der aus dem Anilin und Diphenylamin dargestellten blauen Farben (vgl. S. 812) ist die Färbung der Seide sehr einfach, indem man nur die zu färbende Seide in eine Lösung der Farbstoffe (in Weingeist, Holzgeist oder bei Anwendung von in Wasser löslichem Anilinblau auch in Wasser) zu bringen und darin zu lassen hat, bis die gewünschte Färbung zum Vorschein gekommen ist.

Die rothe Färbung wurde bis auf die neueste Zeit mittels Safflor (Carthamin), Cochenille und Orseille, namentlich mit französischem Purpur hervorgebracht, gegenwärtig wendet man allgemein hierzu das Fuchsin, das Corallin (Aurin), das Safranin, das Eosin und das Magdalaroth an. Die Färbung bei Anwendung von allen rothen Theerfarben geschieht dadurch, dass man die Seide in der Lösung der Farbstoffe bis zur Erzielung der gewünschten Farbe verweilen lässt. Das Anilinroth ist die schönste aller rothen Farben, an Beständigkeit wird es jedoch vom Magdalaroth übertroffen. — Zur Erzeugung von Violett findet die Orseille in der Seidenfärberei noch häufige Anwendung, obgleich ihr in den violetten Theerfarben (namentlich seit 1873 in dem Methyl- und dem Benzyl-Violett) ein mächtiger Concurrent erwachsen ist. — Gelb färbt man durch Wau, zu welchem man, wenn eine ins Orange ziehende Farbe erhalten werden soll, etwas Orlean setzt, oder in der modernen Färberei durch Tropaeolin. Früher erzeugte man auf Seide durch die Einwirkung von Salpetersäure ein Hellgelb durch die Bildung von Pikrinsäure, das durch die Einwirkung der Alkalien dunkler wird. — Um Orangegelb zu erzeugen, zieht man die Seide durch eine alkalische Orleanlösung. Zu ordinärem Grün wird mit Wau, Quercitron, Gelbholz, oder mit Pikrinsäure gelb und dann mit Indigcomposition, Indigcarmin oder Anilinblau blau gefärbt; zu solidem Grün färbt man erst mit *Bleu-Raymond* blau und dann mit Gelbholz auf verschiedene Weise grün. Gegenwärtig finden zum Grünfärben der Seide fast nur noch das Anilingrün, das Malachitgrün und das Methylgrün Anwendung. — Zu Lila wendet man Anilinviolett, Orseille oder Blauholz und Zinnchlorid (Pensé-Physikbad) an.

Baumwollfärberei. III. Baumwollfärberei. Die Baumwolle ist weit schwerer ächt zu färben als Wolle und bedarf eine weit kräftigere Beize. Blau erzeugt man auf Baumwolle vermittels der Vitriolküpe, mit Berlinerblau (Chemischblau), in neuerer Zeit besonders häufig mit Indulin, mit Blauholz und Kupfervitriol, und einer Lösung von Kupferoxyd in Ammoniak, welches letztere beim Trocknen ein schönes Hellblau gibt. — Gelb erzeugte man durch Avignonkörner, Wau, Gelbholz, Quercitronrinde, Orlean, gegenwärtig durch Chromgelb und gelbe Theerfarben; im letzteren Falle wird die Baumwolle durch Tannin oder durch Sumach mordancirt, Grün durch Vitriolküpe und Quercitron, Braun durch Eisensalz, Quercitron und Krapp oder durch Manganoxydhydrat. Schwarz färbt man entweder durch Hervorrufen von Anilinschwarz ächt, oder indem man zuerst in der Vitriolküpe blau grundirt, hierauf mit holzessigsaurem Eisen anbeizt und dann in einem Bade von Galläpfeln und Blauholz ausfärbt. — Die Theerfarben, insbesondere die Anilinfarben, welche von der Baumwollfaser nicht ohne weiteres aufgenommen werden, lassen sich mit Tannin auf Baumwolle fixiren. Auch das Animalisiren der Baumwollfaser mit Albumin, Caseïn oder Leim, wobei die vegetabilische Faser gewissermaassen mit einer Schicht Thiersubstanz plattirt und dadurch den Anilinfarbstoffen gegenüber der Woll- und Seidenfaser ähnlich gemacht wird, findet Anwendung. Ebenso benutzt man zum Mordanciren der Baumwolle Oelbeize.

Für die Baumwollrothfärberei sind Krapp und Alizarin von hervorragender Bedeutung. Man unterscheidet Ordinärroth und Türkischroth; ersteres wird auf ungeöltem Grunde, letzteres auf Garne oder Gewebe gefärbt, die vorher mit Oelbeizen behandelt worden sind, sonst sind bei beiden Arten von Roth die Arbeiten so ziemlich gleich.

Türkischrothfärberei. Das Türkischroth (Adrianopelroth, indisch Roth), das nach dem Waschen der vorher auf das Sorgfältigste gereinigten und entschlichteten Stoffe (Garn oder Gewebe) noch schöner und lebhafter wird, erhält man auf folgende Weise; man unterscheidet folgende vier Operationen: 1) das Beizen des Garnes mit Oel geht in dem Mistbade, einer Mischung von eigenthümlich saurem Olivenöl (Tournantöl) oder Palmöl mit Potasche, Schafkoth und Wasser, und in dem Weiss- oder Hauptölbade, einem Gemisch von Tournantöl oder Palmöl, Potasche und Wasser vor sich. Man lässt die Zeuge darauf an der Luft liegen, wodurch ein Theil des Tournantöles, das von der Baumwolle aufgenommen worden ist, sich verändert und dieselbe beizt oder mordancirt. Das nicht verbundene Oel wird durch Potasche- oder Sodalösung entfernt. Man nennt diese Arbeit das Klarziehen. Gegenwärtig verwendet man an Stelle der Weissbäder meist das sogenannte Türkischrothöl (namentlich ricinusölschwefelsaures Natrium). 2) Das Galliren (Schmacken, Sumachen) wird mit einer Abkochung von Galläpfeln oder Sumach verrichtet. 3) Das Alaunen. Die gallirte Baumwolle wird in einer mit Natriumcarbonat oder Kalkmilch neutralisirten Lösung von Alaun durchgearbeitet, getrocknet und nochmals alaunt. 4) Das Ausfärben oder Krappen geschieht mit einer Abkochung von Krapp oder Krapppräparaten oder mit Alizarin. 5) Das Schönen, Rosiren oder Aviviren, wodurch das gefärbte Garn oder Gewebe den scharlachrothen Ton erhält, durch Erhitzen mit Seifenlösung, Zinnchlorür und Salpetersäure. Hierdurch wird ein Theil der mit dem Alizarin (und Purpurin) verbundenen Thonerde durch Zinnoxyd ersetzt. Ueber die Theorie der Türkischrothfärberei sind die Ansichten noch sehr verschieden [1]).

Besondere Beachtung verdient die Chrombefestigung [2]) (vgl. S. 858). Nach dem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik angegebenen Verfahren bringt man lose Baumwolle oder Baumwollstrang oder Gewebe in ein Bad von 30 bis 40 Grm. Türkischrothöl (Sulforicinat) in 1 Liter, windet oder schleudert aus und trocknet bei 50 bis 60°. Als Chrombeize wendet man basisches Chromchlorid an, wie es durch Auflösen von gefälltem Chromhydroxyd in einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Salzsäure erhalten wird. Die geölte Waare wird in derartiges 10grädiges Chlorchrom eingeweicht, 2 bis 3 Stunden darin gelassen, ausgewunden und ausgewaschen. Zur Vervollständigung der Fällung und Entfernung aller Mineralsäure wird durch essigsaures Natron 5 Grm. in 1 Liter genommen und wiederum gewaschen. Die Waare ist alsdann zum Färben fertig. Kalkhaltiges Wasser soll durch Essigsäure neutralisirt oder angesäuert werden, um der Bildung unlöslichen Kalklackes von Alizarinblau oder Cöruleïn vorzubeugen (vgl. S. 833). Helle Töne erfordern 3 Proc. von Alizarinblau S oder Cöruleïn S, dunkle Töne 6 Proc. Man erwärmt die Flotte langsam und allmählich; lose Baumwolle wird 2 Stunden bei 70 bis 80° darin gehalten, Garn oder Stoff wird eine Stunde gekocht. Nach dem Färben folgt Dämpfen, und zwar direkt für lose Baumwolle, nach vorhergegangenem Wiederölen bei Garn oder Stoff. Waschen und Seifen bilden Schluss der Operationen. Auf derselben Chrombeize können Alizarinroth und -orange unter ganz gleichen Bedingungen gefärbt werden.

C. Köchlin beizt die Baumwolle in einem Bade, welches für 100 Kilogrm. Waare 10 bis 12 Kilogrm. Zinnsalz, 5,3 Kilogrm. Zinnchlorid von 55° B. (entsprechend 3 Liter) und 2,5 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. neben der zur vollständigen Benetzung nöthigen Menge Wasser enthält. Man überlässt die ausgewundenen Stränge eine Nacht sich selbst behufs vollständigerer Fixirung des Zinnes, wäscht dann gründlich und nimmt schliesslich durch ein Bad von 100 Grm. Sodakrystalle in 1 Liter bei 40°. Nach Auswaschen ist die Waare zum Chrombeizen fertig. Die gezinnte Baumwolle wird während einer Stunde bei 80° in einem Bade von 40 bis 50 Grm. Chrom-

1) J. 1878. 1127; 1879. 1087 u. 1089; 1881. 402; 1883. 1089 u. 1105; 1884. 1118.
2) J. 1882. 580 u. 986; 1883. 1107 u. 1111; 1885. Art. Färberei.

alaun in 1 Liter herumgezogen. Wahrscheinlich wäre die Anwendung von basischen Chromsalzen, wie $Cr_4(SO_4)_3 . (OH)_6$, zweckentsprechender. Hierbei zieht die Waare eine genügende Menge Chromoxyd an, um beim Färben sehr solide und dunkle Töne zu erzeugen, wobei sich natürlich bei der Lackbildung der Einfluss des Zinnoxydes mit demjenigen des Chromoxydes mischt. — H. Köchlin verwendet statt dessen essigsaures Chrom.

Die Beize von H. Schmid besteht dagegen aus 17,5 Kilogrm. Chromoxydpaste, 40 Liter Natronlauge von 36°, 12 bis 15 Liter Wasser. 150 Th. dieser Chrompaste entsprechen 100 Th. krystallischem Chromalaun, zu deren Fällung 32 Th. Soda verwendet werden; sie enthält demnach 10 Proc. Cr_2O_3. Man löst zuerst das Chromoxyd in der concentrirten Lauge kalt unter Umrühren und verdünnt hierauf mit dem Wasser.

Das von H. Köchlin durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure dargestellte Solidviolett kann, nachdem es mit Natriumbisulfit löslich gemacht ist, unmittelbar auf die in angegebener Weise mit Chrom gebeizte Baumwolle gefärbt werden und erzeugt hierbei schöne blauviolette Töne, welche in Bezug auf Lebhaftigkeit an Anilinviolett erinnern, aber sich hiervon in vortheilhafter Weise durch ihre ungleich grössere Beständigkeit unterscheiden. Färbt man das Solidviolett in Gegenwart gelber Farbstoffe, wie Quercitron, Kreuzbeeren u. dgl., so erhält man dunkelblaue, Indigo ähnliche Töne. Das Färbebad wird je nach dem gewünschten Tone mit 10 bis 15 Proc. vom Gewichte der Baumwolle an Solidviolett und 6 bis 12 Proc. Quercitronextract von 10° B. zusammengesetzt und hierzu fügt man noch, um etwas grössere Lebhaftigkeit und grössere Indigoähnlichkeit zu erzielen, 1 bis 2 Proc. Tannin und 0,1 bis 0,2 Proc. Methylenblau. Stückwaare kann in dieser Flotte breit im Aufsetzkasten (Gigger) oder im Strange gefärbt werden. Man fährt bei gewöhnlicher Temperatur ein und steigert letztere ganz allmählich und regelmässig in $1^1/_2$ Stunden bis auf 70°, bei welcher Temperatur man $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde verbleibt. Das Bad wird vollständig ausgezogen. Hierauf wäscht man und trocknet. Lässt man Dämpfen folgen, so dunkelt nicht nur die Farbe bedeutend nach, sondern wird ausserdem viel widerstandsfähiger. Ebenso ist der Farbstoff ergiebiger, wenn die alkalische Chrombeize auf Stoff gebracht wurde, welcher in Zinnchlorid (1 Liter $SnCl_4$ von 55° auf 16 Liter Wasser) vorbereitet wurde. — Das erhaltene Blau widersteht dem Seifen und dem Lichte sowie verdünnten Säuren ausgezeichnet und, wenn es auch gegenüber kohlensauren Alkalien nicht die Solidität des Küpenblau zeigt, so besitzt es dafür über das letztere den Vortheil, beim Reiben nicht abzufärben. Die Faser ist eben durch und durch gefärbt und von dem Farblacke durchdrungen, während der Indigo bekanntlich mehr an der Oberfläche sitzt und sich daher bei oft wiederholtem Waschen und der dabei stattfindenden Reibung je länger desto mehr ablöst. Ein weiterer Vortheil des mit Solidviolett erzeugten Echtblau liegt in der Leichtigkeit, mit welcher sich sein Ton, je nach Wunsch, vom reinen Violett bis zum grünsten Blau, ändern lässt durch einfache Aenderung der wechselseitigen Mengenverhältnisse von Violett B. S. und Quercitron, während Indigo diese Aenderungen nicht zulässt.

Es scheint auch das Beschweren mit Bleipräparaten sehr oft angewendet zu sein, so dass man eine ganze Anzahl von Vorschriften für Bleibeschwerung findet, von denen einige die fast unglaubliche Erschwerung von 150 Proc. und darüber ermöglichen. Das Fixiren von Bleisalzen auf der Gespinnstfaser soll, abgesehen von der Gewichtsvermehrung, jener auch einen satteren Glanz und ein griffigeres Aeussere geben, und es wird von Seiten mancher Fabrikanten diese Anforderung, welche das Publikum nun einmal an die Seide stelle, als Entschuldigungsgrund für das Beschweren vorgeschoben. Das kaiserliche Gesundheitsamt in Berlin hat dagegen (18. Febr. 1881) das

Beschweren von Seidenstoffen und Nähseide mit Bleipräparaten für schädlich und strafbar erklärt (J. 1881. 864).

Man kennt zur Zeit drei verschiedene Verfahren der Anilinschwarzfärberei. Bei der älteren, hauptsächlich beim Zeugdrucke angewendeten, erfolgt die Entwickelung des Schwarz in sogen. Oxydationsräumen, d. s. Kammern, in welchen die mit der Druckfarbe bedruckte Waare, nachdem in einem Trockenkasten die Druckfarbe sehr schnell aufgetrocknet worden ist, aufgehängt wird und die Oxydation vor sich geht. — Dieses Verfahren der sogen. „Hänge" eignet sich jedoch nur zur Entwickelung von Mustern, kann aber nicht Anwendung finden, sobald man den Baumwollstoff im Grunde schwarz färben will; denn in diesem Falle bleiben überall da, wo das Gewebe nicht vollkommen gleichmässig gespannt der Luft ausgesetzt ist, in demselben lichtere Streifen, welche bei der weiteren Behandlung nicht mehr zu entfernen sind. Man ist deshalb für diejenigen Fälle, wo es sich um die Herstellung eines schwarzen Grundes handelt, bald zu einem anderen Verfahren übergegangen, bei welchem das Schwarz in einem Dampfkasten entwickelt und die gebeizte Waare nur durch Dämpfen, ohne dass dieselbe dabei einem Trocknen unterliegt, oxydirt wird. Dieses durch Dämpfen erzielte Anilinschwarz steht indessen in Bezug auf Schönheit und Reinheit der Farbe dem durch Oxydation an der Luft erzeugten nach. — Das dritte, jetzt fast allgemein zum Färben der Baumwollgarne im Strange sowohl, als in Ketten angewendete Verfahren beruht auf der Benutzung eines Metallsalzes, gewöhnlich chromsauren Kalis, als Vermittler der Oxydation bei dem Processe der Bildung des Anilinschwarz (vgl. J. 1884. 1135). Dieses Verfahren ist aber zum Schwarzfärben von Geweben nicht verwendbar; denn abgesehen davon, dass es sehr schwierig ist, hierbei gleichmässig gefärbte Waare zu erhalten, färbt dieses Anilinschwarz beim Reiben ab, da es nicht vollkommen auf der Faser haftet. Hieraus geht hervor, dass das durch Oxydation erzeugte Schwarz, welches auch nicht im geringsten abfärbt, jedes andere Anilinschwarz in Bezug auf Güte bedeutend übertrifft (vgl. S. 819).

Man ist deshalb in letzter Zeit auch beim Färben von Geweben wieder mehrfach auf das ursprüngliche Verfahren zurückgekommen. Wie aber erwähnt, ist hierbei nach der bisherigen Methode das Streifigwerden der Waare nicht zu vermeiden; ist das Arbeiten in den Oxydationskammern ein sehr beschwerliches, weil die hierselbst sich entwickelnden Chlor haltigen Gase äusserst nachtheilig und gesundheitsschädlich auf die Arbeiter wirken, und dann erleiden die Gewebe, welche längere Zeit in dieser mit Chlor geschwängerten Atmosphäre hängen müssen, auch eine ziemlich starke Einbusse an ihrer Haltbarkeit.

Diese Mängel und Uebelstände sollen nun nach C. A. Preibisch dadurch beseitigt werden, dass der Trocken- und Oxydationsprocess in einem langen Kasten stattfindet, durch welchen das mit der Beize getränkte Gewebe in gleichmässig gespanntem Zustande und auf langem, lothrecht auf- und absteigendem Wege hindurchgeführt wird. Das Innere des Apparates wird durch ein Heizrohrsystem auf einer bestimmten Temperatur (etwa 44 bis 50°) erhalten und die sich entwickelnden Dämpfe und Gase werden auf der ganzen Länge des Kastens gleichmässig abgesaugt. Das Trocknen und Oxydiren der Beize findet in dem vorderen Theile des Kastens statt und strömt hierzu beständig frische Luft von etwa 25° von unten in diesen Theil des Kastens bezieh. zwischen den Gewebezug ein. Sobald die so getrocknete und oxydirte Waare in den hinteren, vollständig geschlossenen Theil des Apparates gelangt, beginnt sie sich zu färben. Am Ende des Kastens befinden sich zwischen dem Gewebezuge einige Wasserbehälter, welche dort für die oxydirte Waare eine feuchte Atmosphäre schaffen, was für den guten Ausfall des Schwarz von grossem Vortheile ist. Die Waare verlässt alsdann den Kasten, wird über denselben hinweg nach vorn bis vor den Kasten geführt und dort abgelegt.

Färben der leinenen Zeuge.

IV. Das Färben der leinenen Zeuge geschieht ähnlich wie das der Baumwolle, doch ist in Folge der eigenthümlichen Beschaffenheit der Leinfaser die Verwandtschaft derselben zu Farbstoffen weit geringer als die der Baumwollfaser.

Stoffdruck.

Stoff- und Zeugdruckerei.

Der wichtigste Theil des Stoffdruckes ist die Baumwoll- oder Kattundruckerei. Sie beruht auf denselben Grundsätzen wie die Färberei, obgleich sie ungleich grössere Schwierigkeiten zu überwinden hat, theils weil eben nur einzelne bestimmte Stellen mit scharfen Umrissen Farben annehmen und andere farblos bleiben oder wieder entfärbt werden, theils auch, weil meist mehrere Farben nebeneinander erzeugt werden sollen. Ausserdem handelt es sich um gefällige, geschmackvolle und kunstgerechte Vertheilung der Farben. Die in dem Kattundruck

angewendeten Farben zerfallen in zwei Abtheilungen, nämlich in solche, die vermittels gravirter Platten direkt auf das Zeug aufgetragen werden (Applikations- oder Tafelfarben), und solche, die man durch Eintauchen des Zeuges in die Farbenbrühe (Kessel- oder Krappfarben) hervorbringt. Zu den ersteren gehören die Eisenfarben, das Berlinerblau, der Krapplack, der Indig, die Cochenille und die meisten Theerfarben, zu den letzteren der Krapp und das Alizarin, die Cochenille, das Blauholz, der Wau, der Sumach u. s. w. Wenn zu deren Befestigung auf dem Gewebe die Einwirkung von Wasserdämpfen erforderlich ist, so heissen die Farben Dampffarben. Sind die aufgedruckten Farben anorganische Farbstoffe (wie z. B. Ultramarin) oder Lacke (wie Krapplack), welche man mit Hülfe mechanischer Mittel (Albumin, Caseïn, Kleber, zuweilen auch Oelfirniss) auf dem Gewebe befestigt, so heissen die Farben Körperfarben. Weit allgemeiner finden die Kesselfarben in der Baumwolldruckerei Anwendung. Das Baumwollgewebe kommt in die Farbebrühe, wie wenn es *uni* gefärbt werden sollte, durch verschiedene Mittel aber bewirkt man, dass der Stoff sich nur örtlich färbt.

Erfordert der Farbstoff zu seiner Befestigung auf der Faser ein Mordant, so wird blos dieses aufgedruckt und man erhält nach dem Ausfärben gefärbte Muster auf weissem Grunde; bedruckt man z. B. den Stoff (verdickter) Rothbeize und färbt dann im Krappbade aus, so werden nur die mordancirten Stellen roth gefärbt, im Waubade gelb gefärbt u. s. w. Auf diese Weise entstehen die Krappfarben. Ist der Farbstoff substantiver wie der Indig, so werden die Stellen, die weiss bleiben sollen, mit Reservage, Deckmittel, Deckpappe, d. h. mit einem Körper bedruckt, welcher die Verbindung oder Annahme des Farbstoffes hindert. Für Indig wendet man z. B. essig- oder schwefelsaures Kupfer als Reservage an; bringt man dann den mit dem Kupfersalze bedruckten Stoff in die Küpe, so wird blos der Fond oder Grund blau gefärbt und die Muster bleiben weiss, so entstehen die sogenannten Artikel mit glatten Böden. In diese Klasse gehören auch die sogenannten Schutzreservagen oder Schutzpappen, welche die nachtheiligen Druckfarben abwerfen.

Zu den Reservagen setzt man zuweilen ein Mordant für andere Farben, um die Stellen, welche in Folge der Reservage in der Küpe weiss bleiben, darauf in einer Färbebrühe (Krapp- oder Waubad) auszufärben, wo dann die reservirten Stellen gefärbt werden. Hierher gehören die sogenannten Lapis-Artikel.

Man kann ferner den Stoff erst gleichförmig oder uni mordanciren oder färben, und darauf stellenweise das Mordant oder die Farbe wieder zerstören. Die hierzu angewendeten Mittel heissen Aetzmittel (Aetzbeizen, Enlevagen, *rongeants*, *enlévages*, *chemical-discharges*). Wird erst der Stoff ganz mit Mordant imprägnirt (placardirt) und dann in Aetzmittel, z. B. Citronensäure oder Weinsäure, welche die Thonerde oder das Eisenoxyd der Beize auflöst, bedruckt, so erhält man beim Ausfärben weisse Muster auf farbigem Grunde. Dasselbe wird bewirkt, wenn ein geeignetes Aetzmittel auf ein unigefärbtes Zeug aufgedruckt wird. Letztere sind entweder Oxydationsmittel wie Chlorkalk, Chromsäure, oder reducirende Körper wie Zinnsalz oder Eisenvitriol.

Als ein eigenthümliches Verfahren des Zeugdrucks ist hier noch des Lichtfarbendrucks zu gedenken, der eine Anwendung der Photographie auf Zeugdruck ist. Es werden die zu bedruckenden Gewebe mit einer lichtempfindlichen Substanz imprägnirt und dann mit schwarzem dicken Papier bedeckt, in welchem das Muster (Dessin) ausgeschnitten ist, dem Sonnenlichte ausgesetzt, wodurch die ausgeschnittenen Stellen gefärbt werden. Von den weissgebliebenen Stellen entfernt man die nicht impressionirte lichtempfindliche Substanz nach den Regeln der Photographie.

Die vorstehenden Verfahren erleiden behufs der Erzeugung gewisser Muster die mannichfaltigsten Aenderungen. Ist z. B. wie bei den Kesselfarben der Stoff mit Mordants bedruckt worden (Vordruck) und man schreitet zum Ausfärben, so erscheinen auf weissem Grunde die mordancirten Stellen gefärbt; dieser weisse Grund kann nun aber durch weiteres Bedrucken (Eindruck) oder Ausfärben u. s. w. wieder verschiedenartig ausgearbeitet oder illuminirt werden. Auch lassen sich durch stellenweises Bedrucken zum Färben vorbereiteter oder bereits ausgefärbter Stoffe an den überdruckten Punkten die Farben verwandeln oder terniren, wodurch die sogenannten Ternirfarben oder Verwandlungsfarben *(couleurs de conversion)* sich bilden.

Aufdrucken. Aufdrucken. Die Baumwollstoffe (Kattun, Kammertuch, Perkal, Croisé, Musselin), welche gedruckt werden sollen, werden zuerst gesengt, dann gebleicht

und endlich kalandrirt, indem man die gebleichten und getrockneten Stoffe zwischen Cylindern durchführt, die aus einer kupfernen Walze und zwei Walzen aus Papier bestehen. Durch letzteres beabsichtigt man, die Fäden des Gewebes glatt zu drücken, so dass der Stoff eine glänzende glatte Oberfläche erhält, auf welche sich die Mordants und Farben gleichmässig auftragen lassen. Das so weit präparirte Baumwollzeug wird nun bedruckt.

Herstellung von Kattun. Herstellung der verschiedenen Arten von Kattun. Die Farben und Mordants, welche mittels der Druckform oder der Walze auf den Kattun aufgetragen werden, müssen einen gewissen Klebrigkeitsgrad haben, ähnlich der beim Buch- und Kupferdruck angewendeten Schwärze. Diese Beschaffenheit ertheilt man den Beizen und Farben durch die sogenannten Verdickungsmittel, welche zunächst den Zweck haben, das Anhaften der Farben und Beizen an den Formen und Druckwalzen zu befördern, dann aber auch insbesondere, das Auslaufen der aufgedruckten Farbe in Folge der Capillarität des Baumwollgewebes zu verhüten. Von der Güte der Verdickung ist die Reinheit der Umrisse abhängig. Die Wahl der Verdickungsmittel ist oft schwierig, denn nicht jeder organischer Stoff, welcher die Eigenschaft besitzt, dem Wasser eine gewisse Klebrigkeit zu ertheilen, kann als Verdickungsmittel Anwendung finden. So ist der Zucker z. B., der doch dem Wasser eine dickliche Beschaffenheit gibt, als Verdickungsmittel der meisten in dem Zeugdruck angewendeten Farben ausgeschlossen, in Folge der Eigenschaft, einem mit Zucker verdickten Mordant fast alle Affinität zur Faser zu nehmen.

Als Verdickungsmittel sind gebräuchlich: Mehl, Stärkemehl (aus Kartoffeln, Weizen und Mais), Dextrin (aus Röstgummi, Stärkegummi und Leiokom — sog. British Gum ist Dextrin aus Maisstärke), Senegalgummi, Tragant und Salep, ausserdem zuweilen Pfeifenerde, Leim. Was die Wahl des einen oder des andern dieser Stoffe betrifft, so muss der Drucker, ehe er sich entscheidet, folgende Umstände in Erwägung ziehen:

1) muss er auf die Temperatur achten, welche bei der Verdickung einer Farbe nöthig ist; wenn z. B. eine Farbe in der Wärme sich zu zersetzen geneigt wäre, so könnte man Mehl und Stärkemehl nicht anwenden, da diese die Farben nur dann verdicken, wenn man sie im warmen Zustande ihnen beimischt. 2) Auch die saure Reaction der Farbe (oder Beize) ist nicht unwesentlich; denn ist die Farbe sehr sauer, so sind Mehl, Stärkemehl und Dextrin nicht zu verwenden, weil sie durch die Einwirkung der Säuren flüssig werden und dabei Produkte bilden, die auf die Beschaffenheit der Farbe häufig einen nachtheiligen Einfluss ausüben; reagirt die Farbe dagegen alkalisch, so kommt es darauf an, ob sie Erden oder Metalloxyde enthält; im ersten Falle sind alle durch Alkalien coagulirbaren Verdickungsmittel wie Mehl und Stärkemehl ausgeschlossen; zulässig dagegen sind Gummi und Dextrin. Im zweiten Falle sind alle Verdickungsmittel, die mit dem Metalloxyd unlösliche Verbindungen bilden, nicht zulässig, und man ist auf die Anwendung von Zucker oder Zucker-Kalk angewiesen. 3) Alle Arten von Zersetzungen, die zwischen Bestandtheilen der Farbe oder des Mordant, und denen des Verdickungsmittels stattfinden könnten, sind zu vermeiden; so fällt Bleiessig die meisten der obengenannten Verdickungsmittel, mit Ausnahme des Zuckers, der mithin in diesem Falle allein als Verdickungsmittel übrig bleibt. Eisenoxydsalze werden durch Tragant und Senegalgummi coagulirt; sie können daher nur durch Stärkemehl oder Dextrin verdickt werden. Zinnchlorid und gallussaures Eisenoxyd werden nicht durch Senegalgummi coagulirt, wohl aber durch alle anderen Verdickungsmittel. 4) Auch die Consistenz, die man einer aufzudruckenden Farbe ertheilen will, ist berücksichtigungswerth; denn die Schnelligkeit, mit der sie austrocknet, kann auf die Intensität der Farbe, mit der sie auf dem Kattun erscheint, von grossem Einflusse sein. So gibt mit Gummi stark verdickte Eisen- und Thonerdebeize, die sich durch schnelles Trocknen auszeichnen, bei Weitem minder satte Farben als dieselbe Beize mit Stärkemehl und zwar noch bis zu einem höheren Grade verdickt. 5) Die Intensität des zu erzielenden Farbtones ist gleichfalls zu beachten, denn ein mit Tragant oder Stärkekleister verdicktes Mordant liefert weit intensivere Farbentöne, als wenn die Beize mit Senegalgummi oder Röstgummi verdickt worden wäre; der Grund davon liegt einfach darin, dass bei gleichen Volumen Flüssigkeit oder Mordant man weit weniger feste organische Substanz hat, wenn man mit Tragant und Stärke, als wenn man mit Gummi oder Dextrin verdickt. Wenn die Intensität einer mittels eines Mordants erzielten Farbe im umgekehrten Verhältnisse steht zu der Menge fester Substanz, welche das Mordant zu seiner

Verdickung braucht, so ist der Grund davon zum Theil in der Eigenschaft der festen Stoffe zu suchen, mit einem Theil der Beize eine Verbindung zu bilden, auf welche das Gewebe ohne alle Wirkung ist; zum Theil aber auch darin, dass eine Farbe, die in dem nämlichen Volumen weniger feste Substanz enthält, beim Austrocknen immer eine Art Schwindung erleidet, die weit grösser ist als wenn das Verdickungsmittel vorherrschte. 6) Die Farbe des Verdickungsmittels ist nur dann gleichgültig, wenn die auf das Gewebe aufgedruckte und fixirte Farbe eine Reinigung und Entfernung des Verdickungsmittels ohne Nachtheil ertragen. Wollte man z. B. mit Röstgummi Rosa oder Blau, das zum Wolldruck bestimmt ist, verdicken, zwei Farben, welche nur schwierig das Waschen vertragen, so würde ersteres in Folge der braungelben Farbe des Verdickungsmittels eine bräunliche, letzteres eine grünliche Farbe geben, während in dem Baumwolldruck beide Farben mit dem genannten Verdickungsmittel verdickt werden können, da ihnen in diesem Falle ein kräftiges Auswaschen nicht schadet. 7) Die Leichtigkeit, mit welcher ein Verdickungsmittel vom Gewebe wieder entfernt werden kann, muss bei der Auswahl desselben den Ausschlag geben. Zu gleicher Zeit ist darauf zu achten, dass ein selbst farbloses Verdickungsmittel zuweilen, je nachdem mehr oder weniger davon auf dem Gewebe bleibt, nachtheilig auf die Färbeflotte wirkt, und dem Stoffe mitunter Eigenschaften ertheilt, die seinen Werth verringern. 8) Der Grad des Zusammenziehens oder des Schwindens, welchem das Gewebe durch einige Verdickungsmittel ausgesetzt ist, ist auch bei der Wahl eines Verdickungsmittels zu berücksichtigen, besonders dann, wenn mehrere Farben nach einander aufgedruckt werden sollen. Bestreicht man ein Holz- oder Glastäfelchen mit einer dicken Gummilösung, so wird beim Trocknen die Gummischicht stets springen, weil Holz und Glas dem Gummi, wenn es beim Trocknen sich zusammenzieht, nicht folgen kann; druckt man dagegen mit Gummilösung, namentlich in etwas grösserer Menge, auf Gewebe, so folgen die Gewebstheile dem sich zusammenziehenden Gummi, wodurch Falten und Unebenheiten sich bilden, die genaues Aufdrucken von anderen Farben unmöglich machen. Man hilft diesem Uebelstande ab, indem man eine Mischung von Verdickungsmitteln anwendet, welche diese Zusammenziehung aufheben oder mindestens verringern, oder indem man die Gummilösung mit Pfeifenerde oder mit schwefelsaurem Blei oder mit Glycerin mischt, deren Wirkung in diesem Falle einfach eine mechanische Zertheilung der Gummimasse ist. 9) Auch die Reihenfolge, in welcher die Farben nach einander aufgetragen oder übereinander gelegt werden, ist zu beachten, denn berücksichtigte man blos hierbei das Mordant, so könnte leicht durch gegenseitige Einwirkung der Verdickungsmittel auf einander, eben so auch durch ihre Farbe, das Muster leiden. Die zuerst aufzudruckende Farbe einer Zeichnung ist gewöhnlich die dunkelste und mit Stärkemehl verdickt, während die zweite mit Gummi verdickt ist. Bei feinem Walzendruck mit drei Farben druckt man die erste Farbe mit Röstgummi, die zweite mit Stärkemehl oder Dextrin, die dritte mit Senegalgummi auf. 10) Die Art der Herstellung des Musters ist bei der Wahl eines Verdickungsmittels sehr wesentlich; besteht das Muster z. B. aus zarter guillochirter Gravirung, so kann man selbstverständlich kein Mehl oder Stärkekleister als Verdickungsmittel anwenden, die dagegen bei gröberen Zeichnungen statthaft sind. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass man bei nicht tief gravirten Mustern dünne Farben anzuwenden hat, und umgekehrt. Enthält eine Druckwalze sehr feine und sehr grobe Stellen, so setzt man zu der Farbe so viel Stärkekleister, oder, wurde Senegalgummi als Verdickungsmittel angewendet, so viel einer anderen Substanz, welche die Farbe so weit verdickt, dass sie sich mit den tiefen Gravirungen gut aufdrucken lässt, aber dünnflüssig genug bleibt, um auch in die feinen Linien einzudringen.

Kessel- oder Krappfarbendruck.

1) Der Kessel- oder Krappfarbendruck. Der Kattundruck mittels Färbens aus dem Kessel geschieht auf die Weise, dass man die mit Mordant bedruckten weissen Stoffe nach dem Fixiren und Trocknen der Beizen im Farbenkessel mit Krapp oder Alizarin oder mit anderen Farbstoffen ausfärbt, wobei nur die gebeizten Stellen entsprechend der Natur der Beize sich färben, der Grund des Gewebes aber entweder weiss bleibt, oder nur so wenig Farbe annimmt, dass dieselbe durch ein Seifen- oder Kleienbad, oder durch eine schwache Bleiche, die Buntbleiche, wieder entfernt werden kann.

Der Krappdruck, der wichtigste des Baumwolldruckes, zerfällt in folgende Arbeiten: a) Das Aufdrucken des Mordants geschieht gewöhnlich mittels der Walzendruckmaschine. Hätte man z. B. Figuren wie Blumen und dergl. zu bilden, in denen Roth, Braun und Schwarz vorkäme, so würde man mit drei Walzen die Mordants zugleich aufdrucken, nämlich mit der einen Walze (mit Mehl oder Stärke) verdickte Rothbeize, mit der anderen Eisenbeize, mit der dritten Walze ein Gemisch von Rothbeize mit Eisenbeize. Als Beispiele der Zusammensetzung der Beizen seien folgende angeführt. Zu der Rothbeize nimmt man 188 Liter Wasser, 50 Kilogrm. Alaun, 5 Kilogrm. Soda und 38 Kilogrm. Bleizucker; die vom schwefelsauren Blei abge-

gossene Beize wiegt 11 bis 11,5° B. Von der bis auf 5° B. verdünnten Beize nimmt man 1 Liter, 120 Grm. Stärkemehl und etwas Blau- oder Rothholz zum Blenden. Nach einer anderen Vorschrift nimmt man auf 100 Liter Wasser 35,5 Kilogrm. Alaun, 24,5 Kilogrm. Bleizucker, 4 Kilogrm. krystallisirte Soda und 2 Kilogrm. Kochsalz, und mischt die von dem Bleivitriolniederschlag getrennte Beize mit 45 Liter Lösung von salpetersaurem Zink von 1,11 spec. Gew., verdickt durch Kochen mit 2,5 Kilogrm. Stärke und setzt als Blendfarbe eine Lösung von 100 Grm. Indigcarmin in Essig zu. Für die Schwarzbeize nimmt man auf 1 Liter salzsaure Eisenbeize von 6,5° B. 130 Grm. Stärke und 130 Grm. Weizenmehl; die durch Kochen und starkes Umrühren erhaltene Farbe wird mit 15 Grm. Baumöl innig gemischt. — Nicht immer bildet das Aufdrucken der Beizen nur die erste Arbeit, häufig z. B., wenn es sich um die Herstellung von Krapproth und Hellroth neben Braun und Schwarz handelt, wird zunächst nur Rothbeize von verschiedener Concentration mittels zweier Walzen aufgedruckt, dann gelüftet und getrocknet, gekuhkothet und im Krappbade ausgefärbt. Hierauf erst druckt man die Schwarzbeize und ein Gemisch von Eisen- und Rothbeize zu Braun mit Handformen ein, worauf man lüftet und kuhkothet und in einem Bade aus Krapp und Sumach ausfärbt. — b) Das Trocknen und Lüften. Wollte man das mit dem Mordant bedruckte Baumwollgewebe an der Luft trocknen lassen, so würde die Beize in vielen Fällen ausfliessen und dadurch die Umrisse der Muster beschädigen. Es ist daher wichtig, dass der Stoff nach dem Trocknen, wenigstens 36 Stunden lang, in einem geheizten Zimmer aufgehängt werde, damit das Mordant unlöslich auf der Faser sich befestige. — c) Das Kuhkothen oder das Behandeln der mit Mordant bedruckten und gelüfteten und getrockneten Baumwollzeuge im Kuhkothbade, hat nicht nur die Herstellung einer innigeren Verbindung der Basen der Beizen mit der Faser zum Zweck, sondern auch einen Theil des Verdickungsmittels und der Blendfarbe zu lösen, sowie den unverbundenen Theil der Beize der Zeuge abzusondern. — d) Das Ausfärben im Krappbade oder Alizarinbade wird entweder in einer einzigen Operation, oder in zwei Operationen vorgenommen. Zum Färben in einer Operation wird der Farbekessel mit Wasser gefüllt und sobald dieses eine Temperatur von 35 bis 45° erlangt hat, bringt man den Krapp hinein, und lässt dann das Gewebe über den Haspel in das Bad umlaufen, welches während der Dauer des Färbens ununterbrochen in Bewegung erhalten wird. Die Temperatur des Bades wird langsam erhöht und zwar nach einer halben Stunde bis auf 50°, und nach einer Stunde, d. h. vom Beginne des Färbens an in anderthalb Stunden, bis auf 70°, auf welcher das Bad eine halbe Stunde erhalten wird; dann erhöht man die Temperatur allmählich bis zur Siedehitze. Nach beendigtem Färben werden die Stoffe auf dem Haspel aufgewunden und ausgewaschen. Leichte Muster werden gewöhnlich nur ein Mal gefärbt; bei schweren Mustern, namentlich bei ganzen Rothböden, theilt man das Färben in das Vorfärben und in das Ausfärben. Wenn bei grösserem Betriebe fortwährend mehrere Krappkessel im Gange sind, so wendet man zum Erhitzen der Färbeflotte Wasserdämpfe an. Für das Gelingen des Krappfärbens ist es unerlässlich, dafür zu sorgen, dass die aufgedruckten Mordants im Krappbade vollständig mit Farbstoff gesättigt werden; dies gilt namentlich für diejenigen Farben, welche avivirt, oder noch durch Flotten anderer Farbstoffe passirt werden sollen. Wollte man z. B. auf den weissen Grund des Gewebes nach dem Krappen Roth- oder Eisenbeize aufdrucken und dann im Quercitron- oder Waubade ausfärben, so würden die primitiven Beizen, weil sie mit Krappfarbstoff nicht gesättigt wurden, noch gelben Farbstoff aufnehmen und so das Roth in Orange, das Violett in ein graues Olivengrün übergehen. Dass ein Mordant mit Farbstoff nicht gesättigt ist, erkennt man daran, dass das Bad während des Färbens klar und „mager“ wird und erschöpft ist, und dass die verschiedenen Töne nicht scharf entwickelt sind; sie erscheinen so lange als von gleicher Farbe, bis sie nach einander endlich das Maximum des Farbstoffes aufgenommen haben. Zu spät erkennt man den Mangel an Farbstoff daran, dass die ausgefärbten Zeuge auf dem Bleichplane ihre Farbe verlieren. Ein sicheres Kennzeichen der nicht gesättigten Beize zeigt sich auch, wie oben bemerkt, an der Veränderung des Farbtones, wenn man das Zeug in ein Waubad bringt. Der Krappfarbstoff ist nämlich unter den gewöhnlichen, mit Thonerde- und Eisenbeize fixirten Farbstoffen derjenige, der zu den Basen die meiste Verwandtschaft hat und durch keinen anderen Farbstoff verdrängt werden kann; jede Veränderung des Tones in einem anderen als krapprothgefärbten Bade ist demnach als ein sicheres Zeichen unvollständiger Sättigung anzusehen. Beim Färben der gemischten Farben mit Krapp und Farbstoffen, deren Affinität zu den Beizen nicht gleich ist, muss man sorgfältig darauf achten, dass nur die absolut nöthige Menge Krapp und nicht mehr, angewendet werde, wenn man überhaupt die Farbstoffe zusammen in ein Bad bringt und es nicht vorzieht, das Färben in zwei Operationen vorzunehmen, in diesem Falle gibt man entweder zuerst die Krappfarbe und dann das Bad mit dem gelben Farbstoff, oder man führt das Zeug zuerst durch das gelbe Bad und dann behufs der Sättigung der Beize in die Krappflotte, mit der Vorsicht jedoch, dass man nur die zur Erzielung des gewünschten Tones erforderliche Menge gelben Farbstoffes durch den Krappfarbstoff verdränge.

Um die Oxycellulose (S. 869) für den Baumwolldruck nutzbar zu machen, nimmt Witz die Chlorate zu Hilfe. Die Chlorsäure kann die Hypochlorite ersetzen, wenn sie unter solchen Umständen mit der Faser in Berührung gebracht wird, dass sie unter dem Einflusse fremder ihr beigegebener Reagentien in Sauerstoff und wenig beständige Chloroxydationsprodukte zerfällt. Vanadium zersetzt bekanntlich die Chlorsäure am leichtesten und schnellsten. Gesättigte Kaliumchloratlösung, mit etwas weniger als der zur Freimachung der Chlorsäure nöthigen Menge Salzsäure versetzt, mit Traganthgummi verdickt und mit 10 Milligrm. Vanadin im Liter versehen, wird aufgedruckt. Beim Trocknen bei einer Temperatur von 50 bis 60° tritt die Reaction ein, welche die Bildung von Oxycellulose zur Folge hat. Die Menge des Chlorates und des Vanadiums kann je nach der Temperatur und der Dauer der Einwirkung vermindert werden. Dämpfen scheint weniger günstig zu wirken wie warme Luft. Rasches scharfes Trocknen entwickelt starken Chlorgeruch und gibt zu kräftiger Oxydation Veranlassung, ohne indess von einer bemerkenswerthen Schwächung des Gewebes begleitet zu sein. Zum Drucke sind Compositions-Abstreichmesser den stählernen vorzuziehen. Obgleich die Hauptwirkung der Chlorsäure beim Trocknen in der heissen Luft sich äussert, so kann man nachher doch noch einige Stunden in einem warmen Raume verhängen, immerhin bei guter Lüftung, um Angriff durch die sauren Dämpfe zu verhüten. — Oder das Gewebe wird mit einer 10procentigen Lösung von Kaliumbichromat geklotzt und getrocknet. Hierauf druckt man mit dem Rouleau einen mit 15 Proc. Oxalsäure versehenen lauwarmen Stärkekleister auf. Nach dem Trocknen, wobei die Oxydation stattfindet, wäscht man, reinigt durch verdünnte Säuren und wäscht wieder. Beim Ausfärben in kalter Methylenblaulösung heben sich in kurzer Zeit (10 Minuten) die aufgedruckten Zeichnungen in dunkelblauer Farbe vom hellblauen Grunde ab.

Klotzdruck. 2) Der Klotzdruck oder das Aufklotzen der Mordants durch die Klotz- oder Grundirmaschine. Unter dem Aufklotzen der Beizen versteht man ein Verfahren, mittels dessen das Gewebe seiner ganzen Fläche nach mit Mordant imprägnirt wird, um dann entweder verschiedene Farben topisch auf sie zu drucken oder es ganz auszufärben, wodurch ein farbiger Grund sich bildet, auf dem man dann entweder durch Aufdrucken von Mordants und Ausfärben farbige, oder durch Aufdrucken von Enlevagen weisse Muster erzeugt.

Die hierbei in Anwendung kommende Klotz-, Klatsch- oder Grundirmaschine besteht im Wesentlichen aus zwei Messingwalzen, die mit dicken Lagen von Baumwollstoff umwickelt sind, und einem unter den Walzen befindlichen Farbentroge. Das zu klotzende Gewebe geht zunächst in den Farbentrog, wo es mit Mordant getränkt wird, und hierauf zwischen beiden Walzen hindurch, welche durch einen Gewichthebel scharf an einander gepresst werden, deren Druck das Aufsaugen der Beize durch die Faser befördert, zugleich aber auch das überflüssige Mordant entfernt. Die Stücke werden gewöhnlich zwei Mal durch die Beize geführt, wo man dann beim zweiten Male einen etwas stärkeren Druck gibt. Rothbeize, Eisenbeize, sowie Mischungen beider Beizen lassen sich mittels der Klotzmaschine auftragen, wodurch eine grosse Gleichförmigkeit in der Vertheilung der Beize erzielt wird. Damit beim Trocknen der geklotzten Stoffe nicht etwa eine Anhäufung des Mordants stattfinde, was Flecken beim Ausfärben nach sich ziehen würde, spannt man die Zeuge entweder in horizontaler Lage auf, oder man lässt sie auf Leitwalzen in Trockenöfen circuliren. Die getrockneten Zeuge werden gewaschen, gekuhkothet, mit der Farbe bedruckt, gewaschen und wenn nöthig, auch avivirt. Besonders für anorganische Farben in Eisen- oder Chamoisgelb, Berlinerblau, Mangan- oder Bisterbraun, Chromgelb und Chromgrün ist der Klotzdruck sehr geeignet.

Reservagen. 3) Der Druck mit Reservagen. Zuweilen trägt man auf das Zeug an denjenigen Stellen, die beim nachherigen Ausfärben ungefärbt (weiss) bleiben sollen, gewisse Substanzen auf, die das Färben verhindern. Solche Substanzen nennt man Reservagen (Schutzpappen, Deckpappen). In den meisten Fällen hat die Reservage die Bestimmung, die Aufnahme des Indigs auf der Küpe an den reservirten Stellen zu verhüten. Man wendet in dem Zeugdruck vier verschiedene Arten von Re-

servagen an, nämlich fette Reservagen, weisse Reservagen, farbige Reservagen und den sogenannten Lapisdruck.

Fette Reservagen, welche selten in der Kattundruckerei, sondern nur im Seidendruck und zuweilen auch im Wolldruck Anwendung finden, bestehen gewöhnlich aus Wachs oder Ceresin oder einer Mischung von Harz und Talg oder Harz und Paraffin, zuweilen aber auch aus einer emulsionähnlichen Flüssigkeit aus Talg, Palmöl und Gummischleim. Hier und da kommt die fette Reservage auch in dem Baumwolldruck vor. Hat man z. B. ein rothes oder violettes Muster auf weissem Grund gedruckt, gefärbt und avivirt, und beabsichtigt dem Grunde dann ebenfalls eine hellere violette Farbe zu geben, so versieht man das Muster mit fetter Reservage, nimmt dann das Zeug durch eine verdünnte Eisenbeize und verfährt sonst genau so, wie bei der Herstellung der Krappkesselfarben. Da die Muster reservirt sind, so treten die Farben nach dem zweiten Schönen mit ihrer ursprünglichen Farbe wieder hervor.

Weisse Reservagen (Weisspappen). Ein sehr gewöhnlicher Bestandtheil der weissen Reservagen ist ein Kupferoxydsalz, gewöhnlich Kupfervitriol oder Grünspan, welches durch Pfeifenthon mittels Gummi verdickt aufgetragen wird. Indem dann beim Ausfärben in der Küpe das Alkali desselben das Kupfersalz zersetzt und Kupferoxydhydrat daraus abscheidet, bildet letzteres aus dem aufgelösten Indigweiss sofort unlösliches Indigblau, wobei es selbst zu Kupferoxydul reducirt wird.

Farbige Reservagen (gefärbte Küpenpappen), welche nicht nur das Indigblau verhindern, sich an den reservirten Stellen niederzuschlagen, sondern auch noch beim darauf folgenden Ausfärben in einer Färbeflotte auf den reservirten Stellen Farben hervorbringen. Es können z. B. auf diese Weise auf blauem Grunde chamois- und chromgelb gefärbte Muster erhalten werden.

Lapisdruck. Diese Druckart, zuerst i. J. 1809 von D. Köchlin in Mülhausen in die Druckerei eingeführt, besteht in einer Combination des Druckes der Krappkesselfarben und der Indigküpe. Die für die Krappkesselfarben bestimmten Mordants werden nämlich den Reservagen beigemischt, aufgedruckt, worauf bis zum gewünschten Tone in der Küpe gefärbt, dann im Krappkessel oder im Quercitronbade gefärbt und zuletzt das Weiss gereinigt wird. Der Lapisdruck liefert nicht nur sehr solide, sondern, indem er vielfache Aenderungen gestattet, auch mannigfache Produkte, und wird daher sehr häufig angewendet. Seinen Namen hat er in Folge einer gewissen Aehnlichkeit der nach dieser Methode erzielten buntfarbigen Muster auf blauem Grunde mit dem *Lapis lazuli.* Die weissen Reservagen oder Weisspappen sollen im Lapisdruck nicht allein die reservirten Stellen vor der Einwirkung der Küpe schützen, sondern auch die Stellen unmordancirt erhalten, damit sie dann im Krappkessel möglichst wenig Farbe annehmen. Man gibt in dem vorliegenden Falle als Reservage dem Quecksilberchlorid den Vorzug vor dem Kupfervitriol, welches jedoch auf ähnliche Weise das Indigblau der Küpe abhält, sich an den reservirten Stellen abzusetzen. Indem das Quecksilberchlorid das Indigweiss zu Indigblau oxydirt, geht es in Quecksilberchlorür über.

Man unterscheidet zwei Arten von weissen Reservagen im Lapisdruck, die eine Art wirkt wie die gewöhnliche, kupferoxydhaltige Küpenpappe, d. h. sie deckt nur, ohne auf die darunter befindlichen Mordants irgend einen Einfluss auszuüben, so dass man z. B. getrost die Reservage über Reservage für Dunkel- oder Lichtroth drucken kann, ohne das Mordant für das spätere Ausfärben zu schwächen. Die andere Art übt eine Wirkung auf die Beize aus und macht sie unwirksam. Zu der letzteren Art gehört eine Reservage, welche aus einer Mischung von 1,5 Kilogrm. arsensaurem Natron, 1,5 Kilogrm. Senegalgummi, 2 Kilogrm. Pfeifenerde und 4 Liter Wasser besteht, zu welcher man noch unter Kochen 500 Grm. Olivenöl und zuletzt 375 Grm. Quecksilberchlorid gesetzt hat. Die Art und Weise der Wirkung der Reservage ist folgende: Die Arsensäure bildet mit dem Eisenoxyd und der Thonerde des nachher aufgedruckten Mordants unlösliche arsensaure Verbindungen, die zur Faser keine Affinität besitzen. Weil derartige Reservagen darüber gedruckte Mordants und Farben abwerfen, und entweder weiss oder schon vorher gefärbte Muster unverändert erhalten, nennt man diese Pasten Schutzreservagen. Eine Reservage der ersten Art besteht aus einem Gemisch von 0,5 Kilogrm. Senegalgummi, 1,0 Kilogrm. Pfeifenthon, 180 Grm. Olivenöl und 2 Liter Wasser, zu welchem man 180 Grm. Quecksilberchlorid gesetzt hat.

Aetzbeizen. 4) Der Druck mit Aetzbeizen bezweckt die örtliche Beseitigung des Mordants, mit welchem ein Zeug durch vorhergehendes Drucken versehen worden ist, mit Hülfe verdickter Säuren. Beim Ausfärben bleiben die mit Aetzbeizen bedruckten im gefärbten Grunde weiss. Oder es wird die Säure für sich oder mit einem Mordant vermischt, auf das Zeug aufgedruckt, auf welches dann mittels der Klotz- und Grundirmaschine eine dunkelfarbige Beize aufgeklotzt wird, worauf man ausfärbt; das

mit der Säure aufgedruckte Muster bleibt weiss, wodurch sich weisse Zeichnungen auf dunkelfarbigem Grunde bilden.

Die als Aetzbeizen Anwendung findenden Säuren wirken auf die Metalloxyde der Mordants (auf die Thonerde, das Eisenoxyd u. s. w.) und bilden mit denselben, indem sie die Faser von der Beize befreien, lösliche Salze. Die gewöhnlichen Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure sind hierzu zwar vollkommen geeignet, doch üben sie auf die Baumwollfaser einen schwächenden Einfluss aus, weshalb man von ihnen absieht und sich lieber der organischen Säuren bedient. Ausser der Aepfelsäure und Citronensäure findet besonders die Weinsäure als Aetzbeize Anwendung, da sie die Faser nicht angreift, und nur wenig das Metall der Druckformen und Walzen angreift. Phosphorsäure und Arsensäure, von welchen wässerige Lösungen von 1,85 spec. Gew. benutzt werden, können die Weinsäure ersetzen, ebenso kann dies auch die Kieselfluorwasserstoffsäure. 1 Kilogrm. Weinsäure kann durch ungefähr 1,25 bis 1,5 Kilogrm. flüssige Phosphorsäure oder Arsensäure ersetzt werden. Letztere Säure hat das Unangenehme, dass sie die Haut der Arbeiter angreift und die Fingernägel zerstört. Die Oxalsäure wird schon hier und da angewendet, gewöhnlich in Zusätzen von 12 bis 15 Proc. im Verhältnisse zur Weinsäure. Sie hat die für die Herstellung der Dampffarben wichtige Eigenschaft, Eisenoxyd und Thonerde in der Kälte zu lösen, bei höherer Temperatur aber diese Oxyde wieder unlöslich abzuscheiden. — Auch das Zinnchlorid findet anstatt der Weinsäure Anwendung; von dem im festen Zustande im Handel vorkommenden, möglichst säurefreien Präparate entsprechen 11 Th. 10 Thn. Weinsäure. Das Zinnchlorid wirkt dadurch, dass es das Chlor frei macht, Chlorcalcium bildet und Zinnoxydhydrat abscheidet, dem Kalk beigemengt ist, dessen Menge von dem Säuregehalte abhängig ist. Soll Eisenbeize von dem Zeuge entfernt werden, so ist das Zinnchlorür am Platze, welches wegen seiner reducirenden Wirkung die Eisenbeize auflöst, während Zinnoxydul in Zinnoxyd übergeht, welches zum Theil auf der Faser zurückbleibt; es ist daher bei der Anwendung der Zinnsalze als Aetzbeize dem Umstande Rechnung zu tragen, dass an die Stelle der Eisenbeize Zinnbeize getreten ist, demgemäss die Färbung in dem Färbekessel eine entsprechende Modifikation erleiden wird.

Die Verdickung der Aetzbeizen geschieht mit Senegalgummi und Pfeifenthon, um möglichst scharfe Umrisse zu erhalten; für schwerere Muster ersetzt man diese Verdickung auch durch Röstgummi. Häufig combinirt man Aetzbeizen mit gewöhnlichen Mordants. Beabsichtigt man z. B. weisse und rothe Muster auf violettem Grunde zu erzeugen, so wird das Baumwollzeug mit schwacher Eisenbeize beklotzt und dann nach dem Trocknen mit Citronensaft versetzte Rothbeize aufgedruckt. Dadurch wird die Eisenbeize an diesen Stellen hinweggenommen und dafür mit Thonerdebeize versehen. Hierauf druckt man an den Stellen, die weiss bleiben sollen, eine Aetzbeize auf, trocknet, reinigt das Zeug mit Kalkmilch, kuhkothet, färbt im Krappkessel aus und avivirt.

Fayencedruck. 5) Der Fayencedruck. Das Fayenceblau (Porzellanblau, Englisch- oder Chinesischblau) wurde, ehe man die ätzende Eigenschaft der Chromsäure, des Eisenoxydes und eines Gemisches von Ferricyankalium mit Natronlauge gegen Indigblau kannte, häufig zur Erzeugung von blauen Figuren auf weissem Grunde angewendet. Der Fayencedruck ist eine Art des topischen Druckes, der aber nur mit Indigblau ausgeführt werden kann und das Eigenthümliche hat, dass man den unlöslichen Indig auf die Faser aufdruckt und das Löslichmachen und Fixiren desselben auf der Faser selbst vornimmt, während in der Indigküpe das Indigblau erst zu löslichem Indigweiss reducirt wird, ehe man die Zeuge damit färbt. Der Fayencedruck ist schon sehr alt und wurde schon in ältester Zeit in Indien zum Illuminiren anderer Muster angewendet.

Das Wesentliche des Fayencedruckes besteht darin, dass man ein inniges Gemenge von fein gemahlenem Indig und Eisenvitriol auf einen weissen Boden aufdruckt, und dann durch abwechselnde Behandlung mit Kalkwasser und Eisenvitriollösung die Reduction des Indigs zu Weiss und die Lösung desselben in Kalkwasser bewirkt. Der Indig dringt demnach als Indigweisskalk in die Faser ein; an der Luft wird das Indigweiss zu Indigblau oxydirt, unlöslich gemacht und so in und auf der Faser befestigt. Zu besserer Wirkung setzt man gewöhnlich noch Operment hinzu, welches ähnlich wie der Eisenvitriol wirkt und noch dazu dessen höhere Oxydation verhindert. — An das Fayenceblau schliesst sich an das Schilder- oder Kastenblau (Pinselblau), welches sich jedoch dadurch von ersterem unterscheidet, dass während beim Fayenceblau das Indigblau auf die Faser aufgedruckt wird und erst dort in Indigweiss übergeht, hier das Indigweiss gleich fertig gebildet als Küpe aufgetragen wird. Um concentrirte Lösungen zu erhalten, griff man zum Operment, welches eben so gut Indigblau zu Indigweiss reducirt wie der Eisenvitriol. Die so erhaltene Arsen- oder Opermentküpe gibt eine sehr intensive Farbe, die mit

Gummi verdickt mittels kleiner Pinsel (daher ihr Name Pinselblau) auf das Zeug aufgetragen wurde. Statt der Opermentküpe wird auch die Zinnsalzküpe zur Erzeugung von Schilderblau benutzt.

Enlevagendruck. 6) Der Enlevagendruck beabsichtigt die örtliche Beseitigung einer bereits aufgedruckten Farbe durch Sauerstoff gebende Mittel, während die Aetzbeizen nicht auf die Farbe, sondern nur auf die Beize wirken, und dieselbe entweder auflösen oder mindestens ihren Charakter als Mordant aufheben. Als Enlevage gebraucht man für den Indig die Chromsäure oder Eisenchlorid oder ein Gemenge von Ferricyankalium mit Natron; für Krapp wendet man Chlor an.

Will man z. B. mit Hülfe der Enlevagen Weiss auf blauem Grunde erzeugen, so wendet man nach dem von Köchlin erfundenen Verfahren Kaliumchromat an, welches, wenn es durch Oxalsäure oder durch Weinsäure zersetzt wird, in Folge von Abgabe von Sauerstoff das Indigblau entfärbt und dabei in lösliches Isatin überführt, während die Chromsäure dabei zu Chromoxyd reducirt wird. Anstatt der Chromsäure hat Mercer zum Zerstören des Indigs ein Gemenge von Ferricyankalium mit Aetznatron (Mercer's Flüssigkeit) anzuwenden vorgeschlagen; zu diesem Ende wird das küpenblau gefärbte Zeug mit einer Lösung von Ferricyankalium getränkt und dann mit Stärkegummi verdicktes Aetznatron aufgetragen; durch das Alkali wird das Ferricyankalium in Ferrocyankalium verwandelt und das Indigblau durch den dabei frei werdenden Sauerstoff in Isatin übergeführt. — Um auf türkischroth gefärbtem Grunde Weiss hervorzubringen, verwendet man mit Erfolg die Eigenschaft des Chlorkalks für sich die Farbstoffe nicht zu zerstören, sondern erst in dem Maasse wirksam zu werden, als sich daraus durch Zersetzung mittels Säuren Chlor entwickelt. Man bedruckt zu dem Ende die zu ätzenden Stellen mit einer sauren Beize und führt die Stücke durch eine Chlorkalklösung. — Die Enlevagen können in der Art zusammengesetzt sein, dass sie die Mordants für ein späteres Färben der geätzten Stellen bilden, theils aber auch schon Farben enthalten, um die entfärbten zugleich zu färben. Für Weiss druckt man auf eine mit Gummi und Pfeifenthon verdickte saure Flüssigkeit, aus Oxalsäure, Weinsäure und Citronensaft bestehend, für Gelb eine ähnliche Mischung, die aber salpetersaures Bleioxyd enthält und mit etwas chromsaurem Kali geblendet ist. Der mit der Enlevage bedruckte Kattun gelangt in die Chlorkalklösung, die in einer hölzernen, mit Bleiblech ausgefütterten Kufe sich befindet. Bei seinem Austritt aus der Bleichflüssigkeit geht das Zeug durch ein paar Walzen, worauf es in fliessendes Wasser gehängt, gespült und getrocknet wird. Enthielt die Enlevage Bleinitrat, um auf rothem Grunde weiss zu erzeugen, so haspelt man das Zeug durch eine Lösung von Kaliumchromat und behandelt es nach dem Spülen behufs der Erhöhung der Farbe mit verdünnter Salzsäure. — Nach Steinbach wird die Chlorkalklösung mit der Walze aufgedruckt und das Zeug auf durch Dampf stark geheizten Trommeln getrocknet, wobei sich der Chlorkalk in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk zersetzt, welcher letztere bei höherer Temperatur Sauerstoff abgibt und dadurch das Alizarin zerstört. Dieses Verfahren bietet den Uebelstand, dass das Roth und das Rosa merklich gebräunt werden.

Dampffarben. 7) Die Dampffarben. Lange Zeit kannte man in der Zeugdruckerei nur zwei Wege, um Farbstoffe auf dem Zeuge zu befestigen, nämlich entweder man druckte den Farbstoff auf, der wie der Indig (bei dem Fayencedruck oder bei dem Schilder- oder Kastenblau) löslich gemacht worden war und sich auf der Faser als unlösliches Indigblau wieder abschied, oder man nahm seine Zuflucht zu den Mordants, zu den Aetzbeizen, zu den Reservagen und Enlevagen, worauf sich die verschiedenen Druckarten gründen, die in den vorhergehenden Abschnitten geschildert worden sind. Erst seit 1740 fing man an, die Farbstoffe selbst aufzudrucken und Farben zu erzeugen, die man später Tafel- oder Applikationsfarben nannte. Die so erhaltenen Farben vertrugen jedoch kein Waschen und zeigten überhaupt so wenig Festigkeit, dass ihrer Verbreitung grosse Schwierigkeiten im Wege standen. Nach und nach ist man nun darauf gekommen, sie durch Dämpfen zu befestigen und so die Dampffarben zu erzeugen, die gegenwärtig eine so grosse Rolle in der Zeugdruckerei spielen.

Die Farben, welche als Dampffarben Anwendung finden, bedürfen fast durchgängig der Mitwirkung eines Mordants. Einige derselben druckt man verdickt auf die gebeizten Zeuge auf und dämpft sie hierauf. Bei den anderen Dampffarben werden Farbstoff und Beize gemeinschaftlich aufgetragen, aber dabei stets einem Körper zugesetzt, welcher den Lack gelöst hält oder die Verbindung des Farbstoffes mit der Beize zu einem Lack bis zur Operation des Dämpfens ver-

hindert. Zu letzterer Klasse von Stoffen gehört das Zinnchlorid, welches durch die Wasserdämpfe zerfällt in Salzsäure, die sich verflüchtigt oder gesättigt wird, und in Zinnoxyd, das sich auf der Faser niederschlägt und als Mordant die Farbe fixirt. — Auf gleiche Weise wirkt Chloraluminium. Die Essigsäure wird ebenfalls bei der Erzeugung der Dampffarben verwendet und zwar in bedeutender Menge seit der Einführung des künstlichen Alizarins; man pflegt der Farbmasse Essigsäure zuzusetzen, um den Farbstoff bis zum schliesslich erfolgenden Dämpfen des Zeuges in Lösung zu erhalten. — In neuerer Zeit wendet man häufig das Kupferchromat, das sich als ein vorzügliches Oxydationsmittel erweist, an. Das Dampfen geschieht jetzt meist mit gespanntem Dampfe in dem Schnelldämpfer von Mather u. Platt (vgl. Dingl. polyt. Journ. 224 S. 542).

Dampfblau erhält man z. B. durch Aufdrucken einer mit Stärkemehl verdickten Lösung von Ferrocyankalium, Weinsäure mit kleinen Mengen von Schwefelsäure, Trocknen und Lüften und Dämpfen, welches etwa $^1/_2$ Stunde lang fortgesetzt wird; es bildet sich hierbei zunächst Ferrocyanwasserstoffsäure, welche sich bei der hohen Temperatur der Dämpfe zersetzt und Berlinerblau niederschlägt, das sich auf der Baumwollfaser absetzt. — Auch aus (reducirtem) Indig lassen sich Dampffarben darstellen, wenn man aus Vitriolküpe das Indigweiss durch Salzsäure fällt und es mit Magnesia mischt, welche auch in Form von schwefelsaurer Magnesia mit Zusatz von Alkali angewendet werden kann. Ein gutes Blau erhält man aus 5 Kilogrm. gefälltem Indig, 5 Liter Gummilösung und 0,6 Kilogrm. Magnesia. Dampfgrün wird durch Mischen des Blau mit einem Bleisalze hervorgebracht, diese Mischung wird aufgedruckt und das Zeug nach dem Dämpfen und Waschen in einem Bade von Kaliumchromat ausgefärbt. Dampfroth wird gegenwärtig mit künstlichem Alizarin[1]) erhalten.

Besonders bemerkenswerth ist das Verfahren des Indigodruckes von Schlieper und Baum in Elberfeld (J. 1883. 1104). Zunächst wird durch sorgfältiges Mahlen eine Indigomischung hergestellt aus 25 Kilogrm. Indigo, 100 Liter Wasser, 50 Liter Natronlauge von 1,35 spec. Gew. und 58,33 Kilogrm. festes Aetznatron.

Die Druckfarben bestehen aus:

	Dunkelblau	Mittelblau	Hellblau
British Gum (Maisdextrin) . .	3 Kilogrm.	3 Kilogrm.	3 Kilogrm.
Maisstärke	1,5	1,5	1,5
Wasser	3,75	3,75	3,75
Natronlauge 1,35 spec. Gew. .	16	28	40
Indigomischung	30	18	6

Dunkelblau hält 55,5 Grm. Indigo in 1 Kilogrm. Farbe, Mittelblau 33,3 Grm., Hellblau 11,1 Grm.

Diese Farben werden auf das Gewebe gedruckt, welches mit einer Lösung von 1 Kilogrm. Traubenzucker auf 4 Liter Wasser geklotzt, dann gut getrocknet ist. Nach dem Druck wird rasch bei 60 bis 70° getrocknet und nun 15 bis 20 Sekunden durch einen kleinen Dampfkasten geführt, so dass der Indigo reducirt wird. Dann wird er 2 Minuten durch kaltes Wasser gezogen.

Gefällter Schwefel liefert die einzige gute Schutzpappe unter dem neuen Dampfblau. 150 Grm. Schwefel auf 1 Liter Verdickungsmittel reserviren auch das dunkelste Blau. — Die gelbe Reserve besteht aus 220 Grm. Chlorcadmium, 140 Grm. gefälltem Schwefel und 1 Liter Verdickungsmittel. Die rothe Reserve besteht aus essigsaurer Thonerde, Zinnsalz, gebrannter Stärke und 150 Grm. Schwefel auf 1 Liter, Chamois und andere gewöhnliche Farben aus 130 bis 140 Grm. Schwefel auf 1 Liter Verdickungsmittel. Zur Darstellung von Hellblau druckt man auf das mit Traubenzucker getränkte Gewebe Natronlauge von 1,35 spec. Gew. mit British Gum und Maisstärke verdickt, dämpft 15 Sekunden, trocknet und klotzt mit dem Rouleau die Indigofarbe auf. Der Traubenzucker erleidet hierbei durch den Einfluss des Aetznatrons eine Zersetzung, so dass die Farbe sich nur theilweise — bis zu Hellblau — entwickeln kann. Auf Türkischroth gefärbtem oder in Türkischroth-Mordant gebeiztem Grunde lassen sich leicht Indigo-Aetzfarben anwenden und erhält man hierbei sehr hübsche Muster.

Für Türkischroth-Beize erwärmt man 3 Stunden lang 40 Kilogrm. trockenes Thonerdehydrat mit 64 Liter Natronlauge von 35° B. und verdünnt hierauf mit Wasser auf 300 Liter; dann neutralisirt man mit 8 Liter Salzsäure von 1,15 spec. Gew. und fügt Wasser bis zu einem Volumen von 620 Liter hinzu. Um Beize zum Klotzen herzustellen werden 4 Liter obiger Beize mit 1 Liter Wasser verdünnt. Das damit geklotzte Gewebe wird auf der Trommel getrocknet, wobei es sich gelb färbt; doch nimmt es beim Verhängen in einer Oxydationskammer wieder seine ursprüngliche Farbe an. Die Stücke werden bis zum folgenden Tage sich selbst überlassen, worauf man sie in einer Rollenkufe durch kaltes Wasser zieht, dann gut wäscht und endlich durch ein lauwarmes Kreidebad nimmt, um das Natriumbi- oder Trialuminat in Calciumaluminat überzuführen. Diese zum Färben nunmehr fertige Beize erträgt ein 8grädiges Schwefelsäurebad,

1) Vgl. G. Auerbach, Das Anthracen und seine Derivate, Berlin 1873 S. 145.

ohne viel von ihrer Kraft einzubüssen; ebenso verhält sich das damit erzeugte Roth. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Fabrikation der Indigo-Aetzartikel. Das so gebeizte Gewebe, gefärbt oder nicht, wird in Traubenzucker präparirt und die Indigofarbe darauf gedruckt. Dann dämpft man, wäscht, oxydirt einige Minuten an der Luft, zieht durch Schwefelsäure von 8° B. während 10 bis 20 Sekunden, wäscht, nimmt durch schwache Soda und wäscht wiederum. Die geätzten türkischrothen Stücke werden kochend geseift. Das unter dem Indigo befindliche Alizarin löst sich ab und das Blau erscheint.

Um Weiss auf Türkischroth und Indigoblau zu erhalten, druckt man die dunkle Indigofarbe und eine concentrirte Natronlauge und verfährt im Uebrigen, wie oben angegeben. — Man kann auch auf die Türkischroth-Beize concentrirte Natronlauge drucken, zur Zerstörung des Traubenzuckers dämpfen, trocknen und die Indigofarbe aufdrucken. Da, wo die letztere auf das vorher gedruckte Weiss fällt, bildet sich das Hellblau.

Goppelsröder schlägt vor, derartige Muster in Indigo und Türkischroth mit Hülfe der Elektricität herzustellen (J. 1884. 1128).

Um die beizende Wirkung der Schwefelmetalle zu Dampffarben zu verwenden, werden nach Schmid diejenigen Metallsalze, deren Sulfide durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium gefällt werden können, mit letzterem Salze und dem Farbstoffe gemengt, verdickt und aufgedruckt; beim Dämpfen schlägt sich das unlösliche Sulfid nieder und mit ihm der Farbstoff. Auf diese Weise fixiren, in einer Operation, die Schwefelverbindungen des Cadmiums, Kupfers, Bleies u. s. w. das Methylenblau, Malachitgrün, Dimethylanilinviolett u. s. f. Die erhaltenen Farbtöne entsprechen denjenigen der Sulfide und der angewendeten Farbstoffe. So gibt Schwefelcadmium mit Methylenblau Grün, mit dem Anilingrün gelbliche auffallende Grün u. dgl. Diese Farben widerstehen ziemlich gut dem Seifen. Ein lebhaftes gelbes Dampfgrün wird z. B. erhalten mit: 950 Grm. Traganthschleim, 200 Grm. zu 1 Liter, 200 Grm. krystallisirtem Cadmiumnitrat, 300 Grm. krystallisirtem Natriumhyposulfit, 20 Grm. Malachitgrün, 10 Grm. Essigsäure von 7° B. und 150 Grm. Wasser (J. 1883. 1101).

An die Dampffarben schliesst sich das Verfahren an, welches man in der Zeugdruckerei (und in der Färberei) anwendet, um den Stoffen ein metallglänzendes Ansehen zu geben. Man nennt dieses Verfahren das Cuivriren oder Kupfern. Es kommt darauf hinaus, dass man die Zeuge mit einer äusserst dünnen Schicht von Schwefelmetall überzieht, wo dann die Farbe in dünnen Schichten (wie bei den Seifenblasen, auf Wasser ausgebreiteten Oeltropfen, beim Anlassen des Stahles, bei der Bereitung der Bronzefarben, in der Metallochromie u. s. w.) zum Vorschein kommt, die in dem vorliegenden Falle der Farbe der Flügeldecken gewisser Käfer, oder den mit Blauholzextract gefärbten Maroquins ähnelt. Nach dem Verfahren von Barlow werden die Stoffe mit einer Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Kupfer, Blei oder Wismuth getränkt, dann ausgepresst und ausgewaschen und darauf 5 bis 30 Minuten lang mit Wasserdampf behandelt, welchem Schwefelwasserstoffgas beigemengt ist. Nach dem Dämpfen wird der Stoff gewaschen und getrocknet.

Tafel- oder Applikationsfarben.

8) Die Tafel- oder Applikationsfarben sind solche Farben, welche schon fertig gebildet auf das Zeug gedruckt und durch darauf folgendes Wässern und Auswaschen von den Verdickungsmitteln und sauren Salzen befreit werden, so dass die Farben ziemlich innig mit der Faser verbunden erscheinen. Einige der Tafelfarben (I.) werden im gelösten Zustande aufgedruckt und gehen auf der Faser nach und nach in die unlösliche Form über, wodurch sie mit der Faser verbunden werden und dann die Haupteigenschaften der Dampffarben, namentlich dem Waschen zu widerstehen, besitzen. — Andere Tafelfarben (II.), sogar die meisten, druckt man unlöslich auf und verdickt sie mit plastischen Stoffen, mit deren Hülfe sie der Faser anhaften. Die grosse Schwierigkeit bei der Herstellung der Tafelfarben besteht darin, dasjenige Verdickungsmittel ausfindig zu machen, welches der Farbe den reichsten Glanz gibt und am besten dem Wasser widersteht.

Beispiele von Tafelfarben (I). Nach Schmid erhält man z. B. ein schönes, waschechtes Chromgelb durch Aufdrucken von 250 Grm. Traganthwasser (200 Grm. in 1 Liter), 250 Grm. salpetersaures Blei, 550 Grm. chromsaures Baryum, 50proc., und 50 Grm. Wasser und nachfolgenden Dämpfen. Tafelroth und Rosa lässt sich aus Rothholz und einem Gemenge von Zinnoxyd und Zinnoxydul erzeugen. Bald wendet man das Rothholz als Abkochung oder als wässerige Lösung des Extractes an, zu welchem man ein Zinnpräparat setzt, bald stellt man erst aus dem Rothholze einen Lack dar, welchen man in Zinnchlorür auflöst. Das aus der Zinnverbindung abgeschiedene Zinnoxyd fixirt sich auf der Faser und nimmt nach und nach den Farbstoff auf. — Auch die Krapplacke werden zur Herstellung der Tafelfarben vielfach verwendet.

Das Tafelschwarz wird häufig angewandt und wird gewöhnlich aus einer verdickten und mit Eisenbeize versetzten Abkochung von Blauholz und Galläpfeln dargestellt.

Zu der zweiten Art von Tafelfarben (II) gehören diejenigen, welche aus einem unlöslichen Farbematerial bestehen, z. B. Ultramarin, Schweinfurtergrün, Umbra, Chromgelb, Chromgrün, Scheerwolle, Metallpulver (Gold- und Silberpulver, Zinnpulver, Musivgold, Broncepulver) u. s. w., welches mit Eiweiss oder ähnlichen Substanzen oder mit festem Firniss angerieben aufgedruckt wird. Man nennt diese Farben Körperfarben. Als Beispiele dieses Druckes seien angeführt der Ultramarin- und der Gold- und Silberdruck.

Bei der Anwendung des Ultramarins in dem Kattundruck benutzte man zuerst als fixirende Substanz und zugleich als Verdickungsmittel Eiweiss, häufig in Verbindung mit Senegalgummi, sowohl aus ökonomischen Gründen, als auch um die Farbe leichter druckbar zu machen. Manche Drucker fixiren das Ultramarin blos mittels Führen durch siedendes Wasser, wodurch man allerdings reinere, aber auch minder gesättigte Farben erhält, als wenn man dämpft. Das Fixiren durch Dämpfe ist aber immer nöthig, wenn zugleich mit Ultramarin Schweinfurtergrün oder violette Lackfarben angewendet werden, denn diese Farben haften dadurch mehr an dem Gewebe. Wesentlich dasselbe gilt auch von anderen mineralischen Körperfarben wie Chromorange, Chromgrün u. dgl. Diese beiden Farben erfordern ausserdem insofern besondere Sorgfalt, als dabei alle Stoffe zu vermeiden sind, welche darauf hinwirken könnten, das Kupfer oder Blei in Schwefelverbindungen überzuführen. Es sind deshalb hier ölhaltige Farben, so wie Säuren oder der Säuerung fähige Stoffe, die darauf hinwirken, das Eiweiss zu zersetzen und daraus Schwefelwasserstoff zu entwickeln, möglichst zu vermeiden.

Zu den Tafelfarben ist auch zu rechnen der Gold- und Silberdruck. Man löst Hausenblase in Wasser und Branntwein; andererseits löst man Mastixpulver in Alkohol und setzt diese Lösung zu der Hausenblaselösung, sodann rührt man in diese Mischung rothen Bolus, der vorher mit Branntwein abgerieben wurde. Diese Masse dient als Goldgrund, für Silberdruck setzt man statt des Bolus die gleiche Menge weisser Pfeifenerde hinzu und druckt auf die gewöhnliche Weise auf. Sofort nach dem Aufdrucken legt man die Gold- und Silberblättchen auf die bedruckten Stellen auf und druckt sie mit Baumwolle leicht an. Nach dem Trocknen breitet man das Zeug auf der Glätttafel aus und beseitigt durch Wischen mit einer Sammetbürste das überflüssige Metall. Soll der Metalldruck glänzend werden, so glättet man mittels Agat oder Polirstein. — Um mit Metallpulver zu drucken, wird nach dem älteren Verfahren das Metallpulver mit obiger Mischung, bei deren Herstellung jedoch der Bolus oder der Thon weggelassen wurde, zusammengerieben und aufgedruckt. Oder man tränkt die Stellen des Gewebes, die das Muster erhalten sollen, mit Gold- und Silberlösung und sucht hierauf durch reducirende Mittel das Gold in den regulinischen Zustand überzuführen (J. 1856. 339).

Druck mit Theerfarben.

9) Druck mit Theerfarben[1]). Das Aufdrucken von Theerfarben und die Befestigung derselben auf Kattun und Baumwollstoffe kann auf verschiedene Weise geschehen, entweder 1) druckt man das verdickte Mordant auf und befestigt es entweder durch Trocknen und Lüften oder durch Dämpfen und färbt es dann in einem Bade des Theerfarbenstoffes aus; die Farbe haftet nur an den gebeizten Stellen. Beabsichtigt man den Grund rein herzustellen, so wird das Mordant aufgeklotzt. Oder 2) man verdickt das Mordant, welches vorher mit dem Anilinfarbstoff versetzt wurde, druckt die Mischung auf, trocknet und dämpft sie. Nach dem Drucken wird der Stoff gewaschen und getrocknet.

Die als Mordants angewendeten Stoffe sind bei dem Anilindruck ziemlich zahlreich: Eiweiss aus Eiern, Blutalbumin, ferner die verschiedenen Kleberpräparate. Caseïn entweder in Aetzlauge oder in Essigsäure gelöst, oder Leim oder gerbsauren Leim, ferner Tannin, fette Oele und gewisse Oelpräparate, wie die Oelschwefelsäure, Palmitinschwefelsäure und Glycerinschwefelsäure, und gewisse Harze, z. B. der Schellack, aufgelöst in Alkalien, Borax u. dgl.

Beim Anilinfarbendruck mit Hülfe von Kleber wird z. B. Weizenkleber in einem geeigneten Gefässe so lange sich überlassen, bis er in Folge der Bildung einer Säure schleimig und hinlänglich flüssig geworden ist. Hierauf reinigt man die schleimige Masse dadurch, dass man den darin enthaltenen Kleber wieder unlöslich macht; dies geschieht durch Sättigen der Säure mit Natriumcarbonat. Der unlöslich ausgeschiedene Kleber wird ausgewaschen und in Natron-

1) Die Theerfarben in Hinsicht auf Zeugdruck sind fast durchweg Dampffarben. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes bedarf es keiner Rechtfertigung, wenn die bisher angewendete Eintheilung nach den Arten des Druckes verlassen und dem Anilinfarbendruck ein besonderer Abschnitt gewidmet worden ist.

lauge von 1,08 spec. Gewicht gelöst und die Lösung verdünnt. Nachdem das Zeug mit dieser Mischung bedruckt oder geklotzt und dann getrocknet worden ist, wird es gedämpft und dann gespült. Die Lösung des Anilinfarbstoffs wird nun als Färbebad benutzt, durch welches das gebeizte Zeug geführt wird; oder man druckt dieselbe auch auf das mit der Kleberbeize getränkte und dann gedämpfte und gewaschene Zeug auf, wonach man den Stoff zur Befestigung der Farbe nochmals dämpft. Soll Caseïn als Mordant Anwendung finden, so mischt man dasselbe mit Natron, und nachdem das Zeug mit dieser Mischung bedruckt oder getränkt worden ist, bedruckt man es mit dem Anilinfarbstoffe.

Auch für den Druck ist die Chrombefestigung empfehlenswerth. Man verwendet für Blau z. B. folgende Farbe:

2000 Grm. Indophenol
10 Liter Essigsäure 6°
10 Liter essigsaures Zinn 20°
8000 Grm. Gummi,

welche man $^1/_2$ Stunde zusammen kocht. Nach dem Drucke wird die Waare 24 Stunden lang in die Oxydationskammer gehängt, 2 Minuten durch Dampf, am passendsten im Mather und Platt'schen Apparat gezogen, chromirt bei 50° durch 2 Minuten im Chrombad, welches auf je 1 Liter Wasser 10 Grm. Kaliumbichromat enthält; endlich wird gewaschen und geseift. Indophenol ist jedoch weniger vortheilhaft als die beiden folgenden Farben.

Bei Verwendung von Gallocyanin (aus Gallussäure) erhält man vorzügliche Resultate, wenn man

150	Grm.	Weizenstärke,
1	Liter	Gallocyaninpaste des Handels,
0,75	„	Tragantschleim,
0,25	„	Essigsäure 7° Bé.,
0,25	„	Türkischrothöl

zur Druckfarbe kocht. Nach dem Kaltrühren fügt man hinzu $^1/_8$ Liter essigsaures Chrom von 20° Bé. und 60 Grm. gelbes Blutlaugensalz. Diese Farbe wird aufgedruckt, gedämpft und in üblicher Weise weiter behandelt.

Für Alizarinblau verwendet man 120 Grm. einer Lösung, welche 100 Grm. Stärke in einem Liter Wasser enthält, 15 bis 20 Grm. Alizarinblau S. und 30 bis 40 Grm. Lösung von essigsaurem Chrom (10° B.). An Stelle von Stärke kann man auch Traganth oder Gummi als Verdickungsmittel benutzen. Der bedruckte Stoff wird 10 bis 20 Minuten ohne Druck gedämpft, wobei sich das Blau vollständig entwickelt. Der Stoff wird ausgewaschen, geseift und getrocknet. Längeres Dämpfen oder Dämpfen unter Druck schadet nicht, ist aber nicht nöthig. Dagegen lässt sich schon mit einem Dämpfen von 2 bis 3 Minuten, wie solches in continuirlichen Dämpfapparaten ausgeführt wird, färben. Bei Anwendung der Bisulfitverbindung des Alizarinblaus wird die Farbe vollständig ausgenutzt. Die erzeugte Blaufärbung ist äusserst widerstandsfähig gegen Licht, Seife und Chlor und in dieser Beziehung ächter als Indigo. Thatsächlich hat das lösliche Alizarinblau Indigo und Ultramarin bereits vielfach verdrängt.

Orthophenylpropiolsäure (S. 844) wird nur noch wenig angewendet.

Flavanilin (S. 817) wird im Drucke auf Wolle und Seide am besten mit seinem Gewichte Weinsäure und essigsaurer Magnesia fixirt. Färbt man auf Baumwolle fixirten Manganbister in Flavanilin, so erhält man ein lebhafteres Braun wie das auf gleiche Weise mit Naphtylamin erzeugte; nur werden hierbei die mit Zinnsalz geätzten weissen Stellen gelb. Bei der Oxydation des Flavanilins auf dem Gewebe, in gleicher Weise ausgeführt wie diejenige des Anilins behufs Schwarzerzeugung, erhält man nach C. Köchlin viel blässere Nankintöne wie diejenigen, welche das Toluidin (1,4) unter denselben Umständen gibt.

Auramin (S. 817) wird mit Weinsäure und Tannin auf Pflanzenfasern aufgedruckt, dann gedämpft; die Farbe ist sehr schön (J. 1884. 1138).

Dass Anilinschwarz erst auf dem Zeuge aus dem mit Verdickmittel gemischten Anilinsalz durch Kaliumchlorat, Ammonvanadat u. s. w. hervorgerufen wird, ist bereits Seite 819 besprochen worden.

Appretur der bedruckten Zeuge. Nachdem die Zeuge bedruckt worden sind, beendigt man die Arbeit durch Appretur, welche darin besteht, dieselben mittels einer Stärkelösung zu tränken, wodurch die Zeuge mehr Festigkeit erhalten, sie darauf zu trocknen, zusammenzulegen und zu pressen. Bei der Appretur der Möbelkattune setzt man der Stärkelösung weisses Wachs oder Paraffin zu. Um gedruckten Mousselinen den beliebten sammetähnlichen Angriff zu geben, setzt man der Stärke während des Kochens mit Wasser eine kleine Menge Walrath, Paraffin oder Stearinsäure zu.

Das Bedrucken von Leinwand. 10) Das Bedrucken von Leinwand beschränkt sich auf die Darstellung indigblauer Farbentücher mit hellblauen oder weissen Figuren oder ähnlicher einfacher Artikel.

Wolldruckerei. 11) Bei dem Wollzeugdruck wendet man vorzugsweise den Tafeldruck und den Druck auf vorher mit einem Zinnchloridbade behandelte Zeuge an. Die Fixirung der Farben geschieht mittels Dampf.

Zur Herstellung eines Aetzblau auf Azofarbstoffen wird z. B. die Wolle zuerst eintönig in Ponceau oder einem anderen beliebigen Azofarbstoff gefärbt. Hierauf druckt man ein Gemenge von Solidviolett, Indophenol und einem alkalischen Reductionsmittel auf und dämpft; der Azofarbstoff erleidet hierbei durch Reduction die bekannte charakteristische Spaltung, während die blauen, in Leukoverbindungen verwandelten Farbstoffe in die Faser eindringen und beim nachherigen Aussetzen an der Luft unlösliches, fest haftendes Blau auf rothem Grunde regeneriren. Folgendes ist die Zusammensetzung der Farbe: 4 Kilogrm. Indophenol in Pulver, 10 Liter Zinnoxydulhydratpaste, 14 Liter dickes Dextrinwasser (2,5 Kilogrm. auf 1 Liter), 6 Liter Wasser, 4 Kilogrm. Sodakrystalle, 10 Liter Solidviolett B. S., 5 Liter Glycerin. Man erwärmt während $^1/_2$ Stunde auf 60° bis zur vollständigen Reduction, welche durch gelbliche Farbe des Gemisches angezeigt wird. Dann druckt man, dämpft und lässt sich das Blau durch Hängen vollständig entwickeln.

Seidendruckerei. 12) Das Verfahren bei der Seidendruckerei ist im Allgemeinen dasselbe wie bei dem Baumwolldruck. Entweder druckt man Tafelfarben auf, die man mit Wasserdämpfen befestigt, oder man druckt verschiedene Beizen auf und färbt dann in der Farbenbrühe aus. Eine eigenthümliche Art der Seidendruckerei gründet sich auf die Eigenschaft der Salpetersäure, seidene und wollene Stoffe dauernd gelb zu färben, die meisten Farbstoffe zu zerstören, auf Harze und Fette aber erst nach längerer Zeit einzuwirken. Man nennt diese Art der Druckerei Mandarinage und die auf diese Weise bedruckten Zeuge Mandarins. Um mit Salpetersäure auf den mit Indig gefärbten Grund gelb zu ätzen, druckt man auf das seidene Zeug eine Reservage aus Harz und Fett auf, taucht es sodann 2 bis 3 Minuten lang in ein bis auf 50° erwärmtes saures Bad aus 1 Th. Wasser und 2 Th. Salpetersäure und bringt es darauf in fliessendes Wasser. Nach dieser Operation lässt man das Zeug in einer mit Potasche versetzten Seifenlösung sieden. Die nicht reservirten Stellen sind schön gelb.

VIII. Abschnitt.

Leuchtstoffe und Beleuchtungsapparate.

Allgemeines über Beleuchtungswesen.

Allgemeines über Beleuchtung. Von der grossen Anzahl von Stoffen, welche bei höherer Temperatur, sei es in Folge von Verbrennung, sei es einfach durch Erglühen, dauernd Licht entwickeln, sind es nur wenige, die geeignet sind, als Leuchtmaterialien angewendet zu werden.

Bei etwa 500 bis 600° zeigt ein fester Körper die Eigenschaft des Rothglühens, bei ungefähr 1000° die des Weissglühens, ein gasförmiger Körper, bis auf die genannten Temperaturen erhitzt, leuchtet dagegen noch gar nicht. Damit ein Gas leuchte, ist es nöthig, dass bei seiner Verbrennung entweder Dämpfe höherer Kohlenwasserstoffverbindungen (z. B. Dämpfe von Benzol und Benzin, Acetylen, Naphtalin u. dgl.) vorhanden seien, welche glühen und die Lichtentwickelung bewirken oder ein starrer Körper in die an sich nicht mit Leuchtkraft begabte Flamme hineingebracht werde und daher ins Glühen gelange, so z. B. eine Spirale von Platindraht in einer Wasserstoffgasflamme, ein Stück Aetzkalk in dem Knallgasgebläse, ein Cylinder aus Magnesia oder Zirkonerde in einer Wasserstoff- oder Leuchtgasflamme, die durch Sauerstoffgas angefacht wird, zu Magnesia verbrennender Magnesiumdraht (Magnesiumlicht) u. dgl. Wenn wir von den letztgenannten Arten der Beleuchtung (dem Platingas, dem Kalk-, Magnesia- und Zirkonlicht und endlich dem Magnesiumlicht), und von der Beleuchtung auf elektrischem Wege, vorläufig absehen, und nur diejenige Leuchtkraft, bei welcher die Lichtausstrahlung der Flamme eine Folge ist von in der Flamme sich ausscheidendem Kohlenstoff ins Auge fassen, so folgt, dass alle Körper, die als Leuchtmaterialien Anwendung finden sollen, Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff enthalten müssen. Und diese Kohlenwasserstoffe finden sich auch in der That in allen Stoffen, die entweder als Beleuchtungsstoffe selbst oder zu deren Fabrikation Benutzung finden, so in dem Talg, dem Palmöl und der daraus dargestellten Stearin- und Palmitinsäure, dem Wachs, dem Walrath, dem Carnaubawachs, dem Paraffin, dem Rüböl, dem Solaröl, dem Photogen und dem Erdöl, dem Camphin, ferner in der Steinkohle, den bituminösen Schiefern wie der Bogheadkohle, dem Holz, den Fetten und den Harzen.

Flamme. Jeder flüssige und feste Stoff, der sich bei einer Temperatur verflüchtigt oder unter Zersetzung vergast, welche geringer als die zur Verbrennung erforderliche ist, kann begreiflicherweise nur als Gas brennen. Die dabei wahrzunehmende Lichterscheinung nennt man die Flamme. Dieselbe erlangt ihre bekannte Form durch den Druck der sie umgebenden Luft, welche durch die Wärme leichter geworden zum Aufsteigen veranlasst wird. Das Leuchtmittel wird, wenn es aus geschmolzener Paraffin- oder Stearinsäure oder aus Oel besteht, in den feinen Zwischenräumen des Dochtes wie von Capillarröhren in die Höhe gezogen und in der Nähe der Flamme in gasige und dampfförmige Produkte zersetzt, deren Natur im Wesentlichen mit der des gereinigten Leuchtgases übereinstimmt.

Die genaue Betrachtung einer Flamme lässt darin drei Theile unterscheiden, nämlich 1) einen äusseren, leuchtenden Mantel, den sogenannten Schleier, 2) einen mittleren, glühenden Kern, und 3) einen innersten und untersten Theil, in welchem letzteren die Vorwärmung der zur Verbrennung gelangenden gasigen Körper erfolgt. — Die gewöhnliche Annahme über die Natur des Leuchtens der Flamme ging bis auf die neueste Zeit dahin, dass aus den Kohlenwasserstoffen, welche die Flamme bilden, durch die hohe Temperatur und durch den von aussen eindringenden atmosphärischen Sauerstoff, welcher sich vorzugsweise mit dem Wasserstoff verbinde, der Kohlenstoff abgeschieden werde und durch sein Erglühen in der Wasserstoffflamme dieselbe leuchtend mache. Durch die Arbeiten von Hilgard, welcher mit einer Kerzenflamme operirte und von Landolt und Deville, welche die Natur des Leuchtens der Gasflamme zum Gegenstand des Studiums machten, erfahren wir, wie schnell die atmosphärische Luft mit den Verbrennungsprodukten durch die Flamme diffundirt und wie im Innern derselben die brennbaren Gase abnehmen, die Verbrennungsprodukte aber zunehmen. Kersten und Wibel bestätigen die zuerst von Erdmann ausgesprochene Ansicht, dass bei der Verbrennung des Leuchtgases der Sauerstoff zunächst und vorzugsweise an den freien, in der Flamme suspendirten und die Leuchtkraft bedingenden Kohlenstoff tritt und nicht zunächst an den Wasserstoff. Nach Kersten findet die Verbrennung nicht im Innern, sondern nur in dem Schleier und in dem Theile des leuchtenden Mantels, der ihnen zunächst liegt, statt, denn es kann nicht angenommen werden, dass durch eine Schicht glühenden Wasserstoffs und Kohlenstoffs eine Spur Sauerstoff eindringen könne; die im Innern wahrgenommenen Verbrennungsprodukte sind nicht dort entstanden, sondern nur durch Diffusion dahin gelangt. Die Gesammthitze der Flamme rührt mithin vom Schleier der Verbrennungszone her. Die Temperatur des Innern der Flamme und des Mantels nimmt natürlich nach oben stark zu, und daher ist der leuchtende Theil, in welchem der Kohlenstoff durch die Hitze ausgeschieden wird, unten eine dünne Hülle des dunklen Kegels, weiter oben aber, wo die Temperatur, bei welcher die Kohlenwasserstoffgase in ihre Bestandtheile sich spalten, sich bis in die Mitte erstreckt, erfüllt er das gesammte Innere, weshalb man hier eine massive leuchtende Flamme hat. Indem dann der freie Kohlenstoff dem sauerstoffreichen Schleier sich nähert, verbrennt er zu Kohlensäure, und hauptsächlich während dieser Verbrennung leuchtet er, und zwar um so mehr, je lebhafter sie ist. In dem Schleier verbrennt mithin zuerst Kohlenoxyd und Wasserstoff zugleich; dass dieser Schleier am unteren Theile noch keinen leuchtenden Mantel bildet, erklärt sich daraus, dass die Masse der inneren Gase noch zu kalt ist, als dass eine Abscheidung von Kohlenwasserstoffen möglich wäre. Das Nichtleuchten einer Flamme, selbst der von reinem ölbildenden Gase, in Folge zu geringer Ausdehnung der hohen Schleiertemperatur lässt sich wahrnehmen, wenn man eine Gasflamme möglichst klein macht; in diesem Falle findet Verbrennung im Ganzen statt, ehe eine Zersetzung vor sich gehen konnte, wie im unteren blauen Theile einer leuchtenden Flamme. Das Leuchten beruht demnach auf der Zusammensetzung des Gases vor der Verbrennung und keineswegs auf einer Späterverbrennung des Kohlenstoffs. Die Gestalt der Flamme und ihrer Theile und alle ihre Eigenthümlichkeiten erklären sich somit ungezwungen. — Bei der Gasflamme hat man seither (nach H. Davy) angenommen, dass es die in derselben momentan ausgeschiedenen glühenden Kohlentheilchen seien, welche das Licht geben; Frankland und Tyndall stellten dagegen die Behauptung auf, dass das Vorhandensein dichter Dämpfe der höheren Kohlenwasserstoffverbindungen in dem Leuchtgase und nicht der ausgeschiedene feste Kohlenstoff die Ursache des Leuchtens sei. Wir haben im Gase Verbindungen von sehr hoher Dichtigkeit, die als Dämpfe ebenso wie z. B. der Arsendampf im Stande sind, die Flamme leuchtend zu machen; es gehören dahin die Dämpfe des Benzols, Naphtalins und sicher vieler anderer Bestandtheile, die wir auch im Gastheer finden; diese Dämpfe halten sich in der Flamme unzersetzt, bis sie den äusseren Mantel derselben erreichen und dann in Berührung mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft verbrennen. Man pflegt als Beweis für die bisherige Ansicht, dass es der glühende feste Kohlenstoff sei, der in der Flamme leuchte, gewöhnlich den Umstand anzuführen, dass sich der Kohlenstoff auf einem Stücke Porzellan, welches man in die Flamme bringt, auffangen lässt. Es ist aber nicht nachgewiesen, dass das reiner Kohlenstoff ist. Im Gegentheil, wenn man den Niederschlag untersucht, so findet man, dass er immer Wasserstoff enthält, und der Chemiker weiss, dass, wenn er einen reinen Kohlenstoff haben will, er den Russ noch lange glühen muss, um den Wasserstoff zu entfernen. Ja, er wendet sogar Chlor zu diesem Zwecke an, indem er Chlorgas über die Masse leitet, während sie in einer Röhre sich im weissglühenden Zustande befindet. Der Russ ist wahrscheinlich weiter nichts als ein Gemenge der dichtesten lichtgebenden Kohlenwasserstoffverbindungen, deren Dämpfe sich an der kalten Fläche des eingebrachten Porzellankörpers niederschlagen. Wie könnte auch eine Flamme so durchsichtig sein, als sie wirklich ist, wenn sie mit festen Kohlenstofftheilchen angefüllt wäre? Es mag sein, dass in geringem Grade auch eine Zersetzung der Kohlenwasserstoffe und eine Ausscheidung festen Kohlenstoffes stattfindet; in der Hauptsache seien es die sehr dichten brennenden Kohlenwasser-

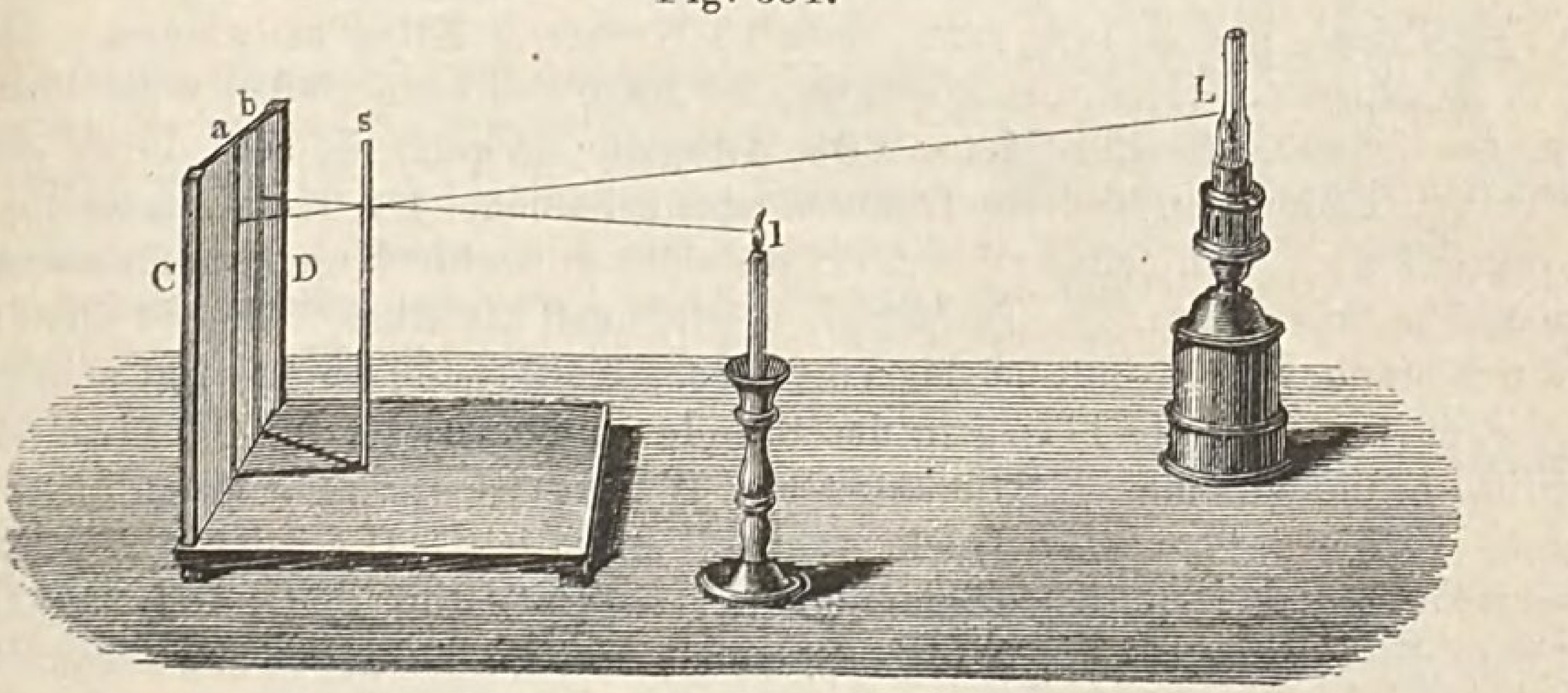
stoffdämpfe selbst, welchen die Gasflamme ihre Leuchtkraft verdankt. Heumann (J. 1877. 1053) findet jedoch, dass die Anschauung von H. Davy den Vorzug vor der von Frankland aufgestellten Theorie habe. Dass die Temperatur der Flamme auf die Leuchtkraft derselben zugleich einen gewissen Einfluss übt, versteht sich von selbst. Auch nach den Untersuchungen von H. Deville (1869) hängt der Grad der Leuchtkraft einer Flamme mit der Dichtigkeit der Dämpfe darin innig zusammen.

Unter den gewöhnlich stattfindenden Verhältnissen gehört es zur Zusammensetzung eines Leuchtstoffes, dessen Flamme bei ruhiger Luft leuchten, aber nicht russen soll, dass es auf 6 Th. Kohlenstoff 1 Th. Wasserstoff enthalte, wie es ungefähr bei dem ölbildenden Gase, dem Paraffin, dem Wachse, dem Ceresin und der Stearinsäure der Fall ist. Terpentinöl schon, welches auf 1 Th. Wasserstoff 7,5 Th. Kohlenstoff enthält, verbrennt mit russender Flamme, in weit höherem Grade ist dies bei dem Benzol der Fall, welches aus 1 Th. Wasserstoff und 12 Th. Kohlenstoff besteht, oder gar dem Naphtalin, in welchem das Verhältniss wie 1 : 15 ist. Soll der überschüssige Kohlenstoff, der sich als Russ ausscheidet, verbrennen, so kann dies nur durch vermehrte Luft- oder Sauerstoffzufuhr geschehen, wie es z. B. der Fall ist bei den Petroleumlampen durch Aufsetzen eines Glascylinders und beim Verbrennen einer Naphtalinlösung mit Sauerstoffzufuhr. Flammen, welche keine Kohle ausscheiden, wie die des Grubengases und des Alkohols, brennen nur wenig leuchtend. Die Leuchtkraft eines leuchtenden Gases wird sofort vernichtet, wenn man demselben atmosphärische Luft zumischt, wie es z. B. in den Gasbrennern zu Heizungszwecken in den chemischen Laboratorien geschieht, oder wenn man es mit indifferenten Gasen oder Dämpfen mengt. Dieses Entleuchten einer Flamme ist, wie aus Wibel's Versuchen (1875) folgt, keineswegs in einer Verdünnung der Gase begründet, sondern beruht auf der Abkühlung des Flammeninneren durch die eintretenden Gase; erhitzt man letztere, so werden die Flammen leuchtend. Das Leuchten einer Flamme aus kohlenstoffhaltigen Substanzen ist daher abhängig von der im Innern herrschenden Temperatur (vgl. J. 1881. 1041).

Lichtmessung.

Versuche, die Leuchtkraft verschiedener Flammen zu messen [1]) wurden bereits im J. 1700 gemacht. Lambert benutzte (1760) zuerst den Umstand, dass ein von zwei Flammen beleuchteter Gegenstand zwei Schatten wirft, die nicht gleich tief sind, wenn die Einwirkung der beiden Flammen auf die die Schatten auffangende Wand nicht ganz gleich ist. Es sei z. B. *CD*, Fig. 354, eine weisse Wand, vor welcher in einiger Ent-

Fig. 354.



fernung der senkrechte berusste dünne und runde Stab *s* steht, und *l* der eine, *L* der andere Lichtquell. Die beiden Lichte werden so gestellt, dass die zwei Schatten *a* und *b* des Stabes *s* nicht zusammen, aber auch nicht weit von einander auf die Wand *CD* fallen. Es wird dann das stärkere Licht so weit von der Wand *CD* hinweggeschoben, bis die beiden Schatten *a* und *b* gleich tief sind, d. h. bis der Schatten *b* vom Lichte *L*

1) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg) S. 66.

so stark erleuchtet wird, als der Schatten a vom Lichte l. Man beobachtet gewöhnlich in möglichst senkrechter Richtung auf die Wand CD von der Seite blickend, auf welcher sich die Lichte befinden, ob dies der Fall ist. Etwas genauer erkennt man aber nach dem Vorschlage von Pernot die vollkommen gleiche Tiefe der Schatten, wenn man die Wand CD aus durchscheinendem weissen Papier macht, sich hinter dieselbe stellt, und mit Hülfe eines Lichtes, das man nähert und entfernt, beobachtet, ob beide Schatten ganz gleichzeitig verschwinden beim Entfernen, und wieder sichtbar werden beim Nähern des Lichtes. Bezeichnet man nun die Entfernungen der Lichtquellen l und L vom Schirm mit e und E, so verhalten sich die Lichtstärken i und J, da die Intensität des Lichtes im umgekehrten Verhältniss des Quadrats der Entfernung abnimmt, $i:J = e^2:E^2$, folglich $J = i\,\frac{E^2}{e^2}$.

Das Verfahren eignet sich zwar nicht zu genauen Messungen, es ist aber sehr einfach und leicht auszuführen, so dass es für Zwecke des täglichen Lebens noch heute empfehlenswerth ist.

Weitaus am meisten wird zur Messung der verschiedenen Lichtquellen das Photometer von Bunsen angewendet. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einem in einen Rahmen gespannten Papierschirm, in dessen Mitte sich ein mit Wachs oder Stearin durchscheinend gemachter Fleck oder Streifen befindet. Derselbe erscheint hell auf dunkelm Grunde, wenn der Schirm auf der Rückseite stärker erleuchtet ist als von der Vorderseite, im umgekehrten Fall aber dunkel auf hellem Grunde.

Man bringt auf die eine Seite des Schirmes die Normalflamme, auf die andere die zu messende, und verschiebt diese solange, bis der Fleck möglichst vollständig verschwindet. Beträgt dann z. B. die Entfernung der Normalflamme vom Schirme 2 Decimeter, die zu messende Flamme aber 8 Decimeter, so ist letztere $= 8^2:2^2 = 16$ Kerzen.

Selbstverständlich müssen bei derartigen Messungen alle fremden Lichteinwirkungen ausgeschlossen werden.

Als Lichteinheit benutzt man bis jetzt noch in der Regel eine Kerzenflamme. In Deutschland soll die Photometerkerze einen Durchmesser von 20 Millim. erhalten, genau cylindrisch und so lang sein, dass 12 Kerzen 1 Kilogrm. wiegen. Die Dochte sollen in möglichster Gleichförmigkeit aus 24 baumwollenen Fäden geflochten sein und trocken für jeden laufenden Meter 668 Milligrm. wiegen; sie sind durch einen eingelegten rothen Faden von anderen Dochten abzuzeichnen. Das Kerzenmaterial soll möglichst reines Paraffin sein und von einem nicht unter 55° liegenden Erstarrungspunkt. Flammenhöhe 50 Millim. — In München gilt noch als Einheit die Stearinkerze, welche aus einem Stearin mit 76 bis 76,6 Proc. Kohlenstoff angefertigt sein soll. Dieselbe verzehrt nach Schilling in der Stunde im Durchschnitt 10,4 Grm. Stearin bei 52 Millim. Flammenhöhe. — Die englische Walrathkerze hat einen aus 3 Strängen mit je 17 Fäden geflochtenen Docht; sie soll stündlich 120 Grains (7,78 Grm.) Wallrath verzehren, wobei sie eine Flammenhöhe von 45 Millim. hat. — In Frankreich benutzt man die Carcellampe (vgl. S. 923), welche stündlich 42 Grm. Rüböl verbrennen soll.

Das Verhältniss dieser verschiedenen Normalflammen ist nach Schilling:

Deutsche Vereins-Paraffinkerze	Münchener Stearinkerze	Englische Walrathkerze	Pariser Carcellampe
7,607	6,743	7,435	1,000
1,023	0,907	1,000	0,134
1,000	0,887	0,977	0,132
1,128	1,000	1,102	0,148

Später[1]) gibt er das Verhältniss 1000 Vereinskerzen = 102 Carcel, oder 1 Carcel = 9,83 Vereinskerzen. Nach Krüss ist die Helligkeit der Stearinkerze am grössten, fast ebensogross ist die der Paraffinkerze, während die Walrathkerze am kleinsten ist (J. 1883. 1261).

Die so ungemein verschiedenen Angaben über die Lichtstärke der Normalkerzen veranlasste Hefner-Alteneck zur Aufstellung folgender Lichteinheit: Dieselbe ist die Leuchtkraft einer frei brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitte eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 Millim. innerem, 8,2 Millim. äusserem Durchmesser und 25 Millim. frei stehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 Millim. von dem Rande des Dochtröhrchens bis zur Flammenspitze und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen.

Eine dieser Vorschrift entsprechende Lampe zeigen Fig. 355 und 356. Die Flammenhöhe ist bezeichnet durch die Visirlinie über den beiden kleinen Schneiden *a*

Fig. 355.

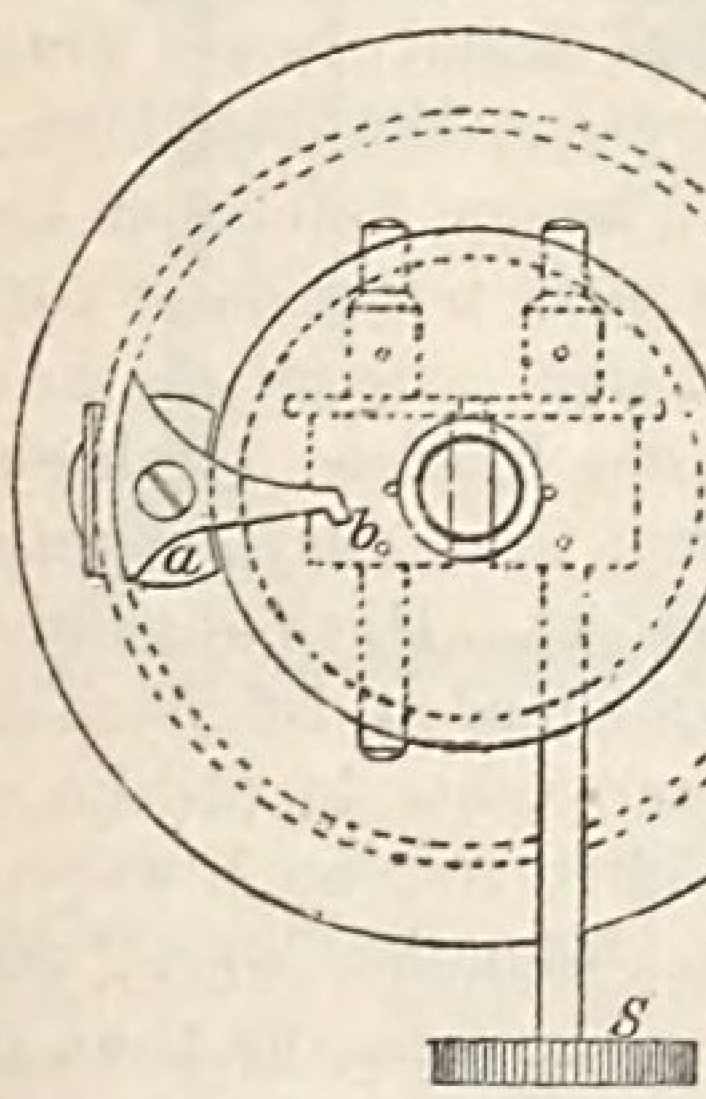
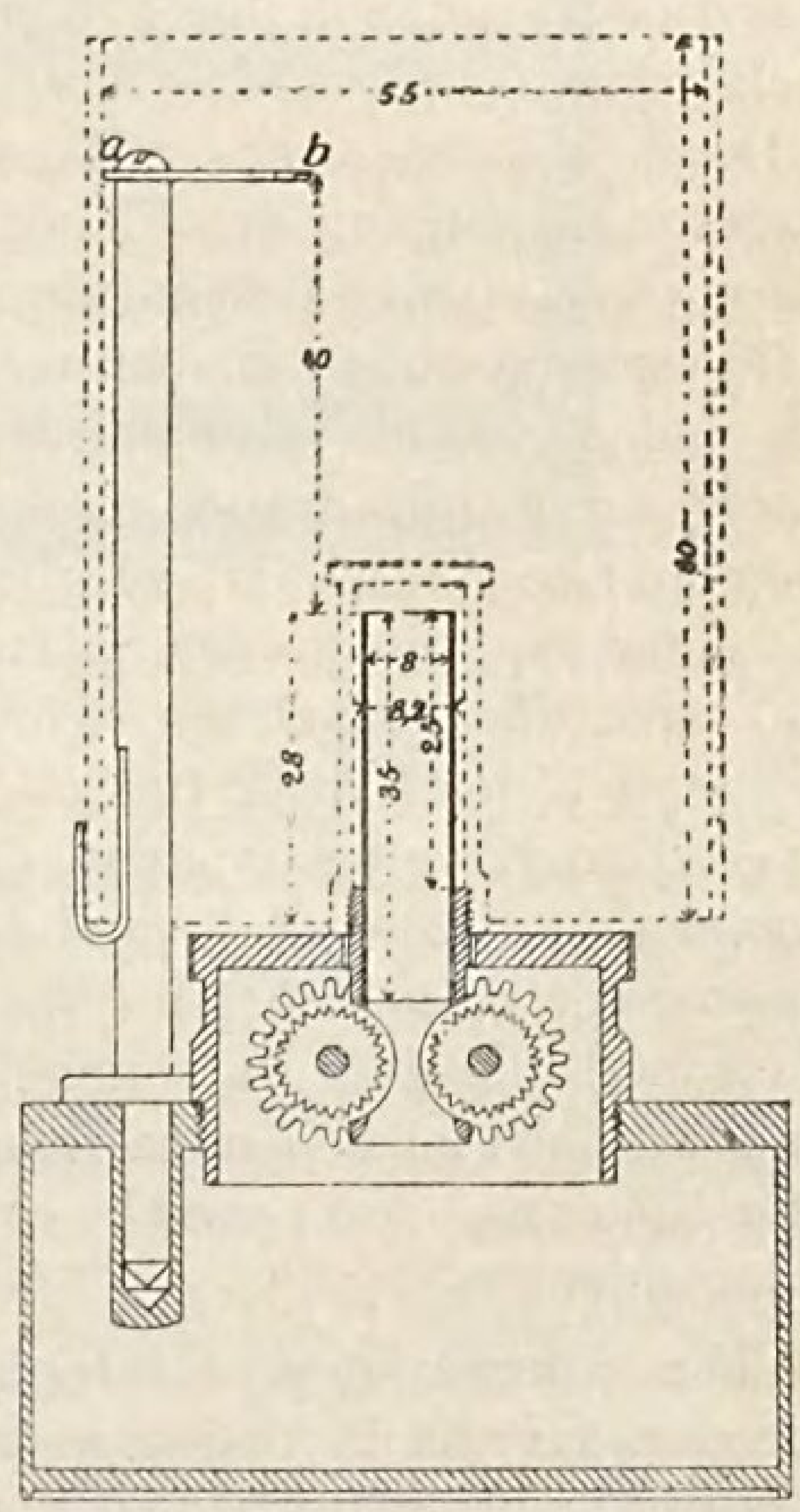


Fig. 356.



und *b*, in welche Linie die Flammenspitze durch Drehen an der Dochtschraube *S* genauestens eingestellt wird. Der Docht ist gebildet aus einem Strange von sogen. Lunten- oder Dochtgarn, einem groben, sehr weichen Baumwollvorgespinnste, welches unter dieser Bezeichnung im Handel überall zu haben ist. Die einzelnen Fäden, etwa 15 bis 20 an der Zahl, werden ohne weitere Verflechtung oder Umstrickung zu einem Strange parallel zusammengelegt, bis zu einem Gesammtdurchmesser, welcher sich noch leicht bis zu dem Durchmesser des Dochtröhrchens (8 Millimeter) zusammendrücken lässt. In die Lampe eingeführt, hat der Docht nur die Bedingungen zu erfüllen, dass er das Dochtröhrchen ganz und sicher ausfüllt und dass er den Brennstoff im Ueberschusse über die verbrennende Menge empor zu saugen im Stande ist. Aus diesem Grunde darf er nicht zu stark in das Dochtröhrchen eingepresst sein. Die letztgenannten beiden Bedingungen sind für die innere Eigenschaft des Dochtes allein maassgebend. Sie lassen einen ziemlich weiten Spielraum, innerhalb dessen die Beschaffenheit des Dochtes ganz gleichgültig ist, zu. — Die Menge des in der Lampe enthaltenen Brennstoffes ist gleichgültig,

1) Handbuch der Gasbeleuchtung (München 1878) S. 214.

so lange nur der Docht mit allen seinen Fäden noch gut in dieselbe eintaucht. Das Dochtröhrchen ist aus Neusilberblech hergestellt und bloss in die Lampe gut passend eingesteckt, so dass man es sowohl herumdrehen, als auch auswechseln kann für den Fall einer Beschädigung. Beim Einsetzen desselben ist nur zu beachten, dass es fest unten auf dem betreffenden Ansatze aufsteht, weil sonst das Flammenmaass unrichtig zeigen würde. Das Gewicht des im Ganzen 35 Millim. langen Dochtröhrchens beträgt 0,76 Grm. — Die Leuchtkraft der Flamme ist nur normal, wenn sie frei brennt, also ohne Benutzung eines Glascylinders. Da dieselbe durch jede Zugluft aber leicht beeinflusst wird, so ist für Fälle, wo diese nicht zu vermeiden ist, die Anwendung eines Glascylinders vorgesehen. Derselbe soll aus weissestem Glase hergestellt sein und die in der Zeichnung ersichtliche Stellung und die eingeschriebenen Abmessungen haben. Das Aufsetzen des Glascylinders verringert zunächst die Flammenhöhe ein wenig. Bringt man dieselbe wieder auf die normale Höhe, so erhält man eine ungefähr um 2 Proc. geringere Leuchtkraft als von der freien Normalflamme, welche Zahl auch annähernd dem Absorptionscoefficienten des Cylinders entspricht. Man hat diese Zahl dann in Rechnung zu bringen. Uebrigens wird man gut thun, den Einfluss eines jeden Glascylinders einmal durch Versuche festzustellen, was leicht durch Vergleich der Leuchtkraft der Normalflamme mit und ohne Cylinder gegen eine beliebige, während der Dauer des Versuches vollkommen ruhig brennende Flamme geschehen kann. Für genaueste Einstellung der Flammenhöhe soll die Lampe nicht nur absolut zugfrei, sondern auch vor jeder Erschütterung geschützt aufgestellt sein. Selbst die in einem Gebäude vorkommenden Erschütterungen zeigen sich an der Flamme durch ein geringes Auf- und Abtanzen ihrer Spitze. Es sei noch erwähnt, dass das Lampengefäss aus Messing hergestellt, aussen geschwärzt und innen verzinnt ist. Die Grösse der in Rede stehenden Lichteinheit, verglichen mit einer bisher bestehenden, ist gleich der Leuchtkraft einer englischen oder Spermaceti-, sogen. Normalkerze, bei 44 Millim. Flammenhöhe. Da dies jedoch ein ziemlich unbestimmter Begriff ist und auch wegen der Veränderlichkeit der Fabrikation der Kerzen es ein nutzloses Bemühen wäre, eine für alle Zeit gültige Mittelbestimmung derselben herbeiführen zu wollen, so kann man genau genommen nur sagen, dass die Leuchtkraft der neuen Normalflamme bei den angeführten abgerundeten Abmessungen (5fache Höhe von dem 8 Millim. betragenden Durchmesser der Grundfläche) jedenfalls ungefähr in die Mitte der für die Normalkerze angegebenen oder etwa noch zu findenden Leuchtwerthe fällt. Als Benennung für diese Lichteinheit dürfte Kerzen-Normalbrenner wenigstens aus praktischen Rücksichten zu empfehlen sein.

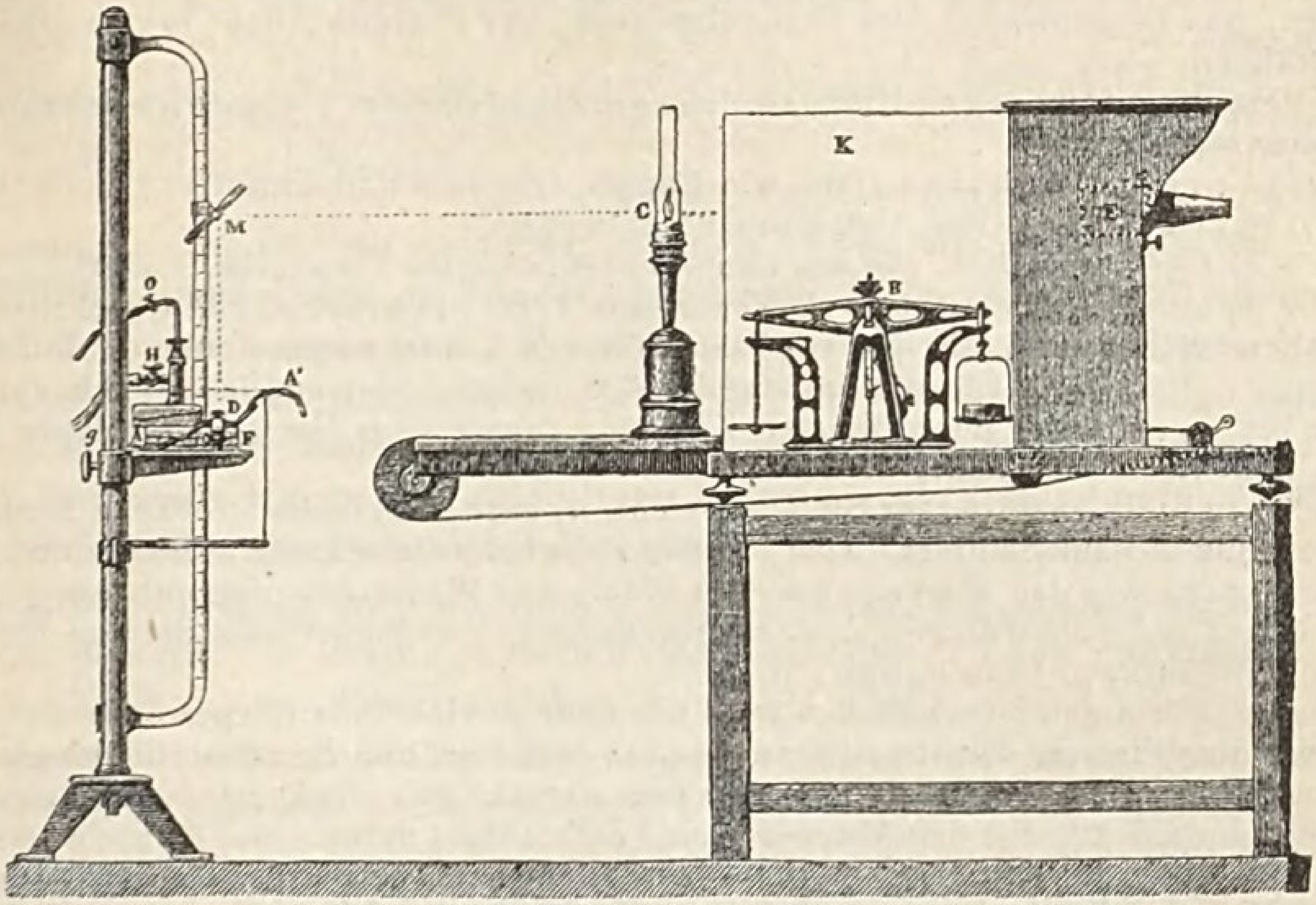
Die internationale Conferenz von 1883/84 in Paris hat als Einheit des weissen Lichtes diejenige Lichtmenge angenommen, welche von 1 Quadratcentimeter geschmolzenem reinem Platin bei der Erstarrungstemperatur ausgestrahlt wird (J. 1884. 1271).

Violle verwendet zur Herstellung dieser Platinlichteinheit einen Deville'schen Platinschmelzofen aus Kalk, durch dessen Deckel die mit Hilfe von Leuchtgas hergestellte Knallgasflamme auf das Platin trifft. Ist alles Platin geschmolzen, so besitzt die flüssige Masse eine weit höhere Temperatur als dem Schmelzpunkt (1775°) entspricht; man bringt alsdann das flüssige Metall hinter oder unter einen doppelwandigen Schirm mit einer Oeffnung von bestimmtem Querschnitt, durch welche das Licht hindurchfallen kann. Damit die Oeffnung sich nicht während des Versuches in Folge der starken Wärmestrahlung ändert, ist der Schirm (aus Platin oder Kupfer) doppelwandig und wird durch einen Strom kalten Wassers gekühlt. Die durch die Oeffnung gehenden Lichtstrahlen werden auf den Photometerschirm geworfen.

Fig. 357 (S. 893) zeigt den Apparat nach der Construction von Deleuil in Paris für die Vergleichung der Carcellampe mit der Platinlichteinheit. Die Carcellampe C kann auf einem Schlitten vor dem Schirm E des Foucault'schen Photometers bewegt werden. Die von den beiden Lichtquellen kommenden Strahlen sind durch den Schirm K getrennt. Der Apparat

für die Herstellung der Platinlichteinheit befindet sich auf der linken Seite. *F* ist der Deville'sche Schmelzofen, dessen Deckel von der Vorderseite zurückgeschoben ist, um die Oberfläche des geschmolzenen Metalles frei zu machen. *D* ist der mit Wasser gekühlte Deckel, *A* und A_1 der Wasser-Zu- und Abfluss. Das Löthrohr ist mit dem Sauerstoffgasometer und dem Behälter für Leuchtgas durch die Leitungen *O* und *H* verbunden. Der ganze Schmelzapparat ruht auf einem Tischchen, welches senkrecht bewegt und mittels der Schraube *g* festgestellt werden kann. Der

Fig. 357.



Spiegel *M* reflectirt die von dem Deckel durchgelassenen Strahlen nach dem Schirm des Photometers. Gestattet die Art der zu vergleichenden Lichtquelle, z. B. ein Glühlämpchen, jede beliebige Aufstellung, so bringt man am zweckmässigsten die Photometerscheibe direkt vertikal über der Platinwanne an; ist dies, wie gewöhnlich, nicht angänglich, so müssen die vom Metallbade ausgehenden Lichtstrahlen durch einen Spiegel oder durch ein Prisma horizontal abgelenkt werden, wie es die Fig. 357 zeigt. Der Absorptionscoëfficient des Spiegels oder des Prismas muss in diesem Fall selbstverständlich mit in Rechnung gezogen werden. Ist die erste Einstellung erfolgt und fallen die Lichtstrahlen beider zu vergleichender Lichtquellen auf den Schirm des Photometers, so stellt man je nach der Art des Photometers durch Verschieben des Schirmes oder der einen Lichtquelle gleiche Beleuchtung her. Diese Gleichheit erhält sich jedoch nicht lange, denn das geschmolzene Metall kühlt sich ab und die Lichtstrahlung nimmt sehr rasch ab. Die Intensitätscurve fällt zunächst steil ab, verflacht sich allmählich, wenn sich die Temperatur des Metalls dem Erstarrungspunkt nähert und verläuft so lange horizontal, bis die geschmolzene Masse erstarrt ist; nachdem dies eingetreten, nimmt die Temperatur und die Lichtstrahlung abermals rasch ab bis die vollständige Erkaltung eingetreten. Die Messung muss während der Periode der constanten Temperatur und Lichtstrahlung vorgenommen werden. Violle gibt folgende Zusammenstellung über die Beziehungen der gebräuchlichen Lichtmaasse:

	Platin-einheit	Carcel	Französische Stearinkerze	Deutsche Vereinskerze	Englische Kerze
Platineinheit	1	2,08	16,1	16,4	18,5
Carcel	0,481	1	7,75	7,89	8,91
Französ. Stearinkerze	0,062	0,130	1	1,02	1,15
Deutsche Vereinskerze	0,061	0,127	0,984	1	1,13
Englische Kerze	0,054	0,112	0,870	0,886	1

Mit der Aufstellung dieser internationalen Lichteinheit ist leider nur wenig gewonnen, da sie nicht wie etwa ein Meterstab verwendet, sondern in jedem einzelnen Falle hergestellt werden muss, dazu aber solche Vorrichtungen erfordert, dass sie praktisch wohl nie zur Anwendung kommt. Am zuverlässigsten erscheint noch

die Hefner'sche Lampe. Berücksichtigt man aber, dass selbst bei der Vergleichung der so ähnlichen Normalkerzen so grosse Schwankungen auftreten, so werden bei allen Lichtmessungen Unterschiede in den Angaben verschiedener Beobachter von 10, ja selbst 20 Proc. innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler fallen.

Die Beleuchtung findet statt

I. vermittels bei gewöhnlicher Temperatur starrer Stoffe, die in Kerzenform zur Anwendung kommen, hierher gehören der Talg, das Palmöl, die Stearin- und Palmitinsäure, die Elaïdinsäure, das Bienenwachs, das Carnaubawachs, der Walrath, das Ceresin (Mineralwachs) und das Paraffin;

II. vermittels flüssiger Stoffe, welche vorzugsweise zur Lampenbeleuchtung dienen, welche wieder zerfallen

a) in nichtflüchtige Oele, wie Rapsöl, Olivenöl und Thran;

b) in flüchtige Oele; letztere sind entweder

α) ätherische Oele, wie das Camphin (gereinigtes Terpentinöl) oder

β) durch Verarbeitung von Theer (aus Torf, Braunkohle, Blätterschiefer, Bogheadkohle) erhaltene Mineralöle, die Gemenge von flüssigen Kohlenwasserstoffen sind und unter dem Namen Solaröl, Photogen, Ligroïn im Handel sich finden, oder endlich γ) das von der Natur gespendete Erdöl, welches im raffinirten Zustande (unter dem Namen Petroleum oder Petrosolaröl) als Leuchtstoff verwendet wird;

III. vermittels gasförmiger Stoffe, welche α) entweder durch trockene Destillation von Steinkohle, bituminösem Schiefer, Torf, Holz, Petroleumrückständen, Harzen und Fetten sich bilden, oder β) auch wie das Wassergas aus Kohle und Wasserdämpfen entstehen oder endlich γ) von der Natur geliefert werden (z. B. am Kaukasus, in verschiedenen Staaten der Union, so in Ohio, in New-York, in Utah u. dgl.)[1].

Bei den gasförmigen Leuchtstoffen wird der lichtentwickelnde Körper entweder

a) von der Flamme selbst geliefert, wie bei dem gewöhnlichen Steinkohlengas, oder

b) von aussen hinzugebracht, wie bei dem sogenannten Platingas durch Platindraht, bei dem Kalklicht durch Kalk, bei dem Magnesia- und Zirkonlicht durch einen Cylinder von Magnesia oder Zirkonerde, oder durch flüssige Kohlenwasserstoffe (Carburiren des Gases), oder durch eine Auflösung von festen Kohlenwasserstoffen (wie Naphtalin) in flüssigen und leichtflüssigen wie Petroleumäther (letztere Lösung führt den Namen Carboleïn und dient zur Erzeugung des Carboxygen-Lichtes) oder endlich durch festes Naphtalin.

I. Beleuchtung mittels Kerzen.

Beleuchtung mittels Kerzen.

Sieht man von den Kienspänen ab, deren man sich in armen Gebirgsgegenden zur Beleuchtung noch hier und da bedient, so ist die Kerze (das Licht, im Plural die Lichte) die einzige Form, unter welcher feste Leuchtstoffe Anwendung finden. Die Kerze besteht aus dem cylindrisch geformten Leuchtmaterial (Palmitin- und Stearinsäure, Paraffin, Ceresin, Talg, Wachs), in dessen Mitte nach der Längenaxe der Baumwolldocht sich befindet. Die Stärke des Dochtes muss im richtigen Verhältniss zum Durchmesser der Kerze stehen. Im Folgenden sei beschrieben die Fabrikation:

1) der Stearinkerzen,
2) der Paraffinkerzen,
3) der Talgkerzen,
4) der Wachskerzen.

Fabrikation der Stearinkerzen.

1) Die Fabrikation der Stearinkerzen[2]. Der Rohstoff der Stearinkerzenfabrikation ist Palmöl und Talg, zu welchen in den Vereinigten Staaten (in Cincinnati) das Schweineschmalz sich gesellt. Durch die Untersuchungen von Heintz, welche sich an die Arbeiten von Chevreul[3]) anschliessen, hat sich ergeben, dass die genannten Fette aus Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure und Glycerin bestehen. Diejenige Säure, welche von Chevreul Margarinsäure ge-

1) Die Stadt Cleveland (Ohio) am *Lake Erie* (mit 200 000 Einwohnern) wird mit natürlichem Gas beleuchtet.

2) *Literatur:* L. Droux, La stéarinerie et la fabrication des savons, Paris 1878; C. Deite, Die Industrie der Fette, Braunschweig 1878; J. 1880. 863; 1882. 1071; 1883. 1143; 1884. 1182.

3) Recherches sur les corps gras, Paris 1823.

nannt worden ist, erwies sich als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure. Sehr häufig bestehen die sogenannten „Stearinkerzen" aus Gemischen von Stearin (dem Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure) und weichem Paraffin. Man nennt solche Kerzen Apollo- oder Melanylkerzen. Die Herstellung der Stearinkerzen zerfällt in zwei Hauptabtheilungen, nämlich

A. In die Darstellung der Fettsäuren,
B. In die Umwandlung derselben in Kerzen.

A. Die Darstellung der Fettsäuren kann geschehen durch Verseifung mit Kalk, mit Schwefelsäure, mit Wasser und Hochdruck, und mittels überhitzter Wasserdämpfe und nachfolgende Destillation.

Fettsäuredarstellung durch Kalkverseifung.

I. Verseifung der Fette mit Aetzkalk. Als Fett wendet man an Rinds- oder Hammeltalg und Palmöl. Der Hammeltalg enthält grössere Mengen fester Fettsäuren und lässt sich auch leichter verarbeiten, der Rindstalg dagegen ist wohlfeiler zu erlangen. Der aus Russland in grosser Menge kommende Talg ist gewöhnlich ein Gemisch von Rindstalg mit Hammeltalg. Seitdem das Palmöl in grosser Menge und zu billigen Preisen nach Europa gelangt, ist in vielen Stearinkerzenfabriken das Palmöl die Hauptfettsubstanz geworden.

Das Stearin	liefert	95,7 Th.	Stearinsäure	(bei 70° schmelzend)	$C_{18}H_{36}O_2$
„ Palmitin	„	94,8 „	Palmitinsäure	(„ 62° „)	$C_{16}H_{32}O_2$
„ Oleïn	„	90,3 „	Oelsäure	(„ —12° „)	$C_{18}H_{34}O_2$

Das Stearin, Palmitin und Oleïn sind Glyceride, das Stearin ist Tristearin $(C_{18}H_{35}O)_3C_3H_5 . O_3$, das Palmitin, Tripalmitin $(C_{16}H_{31}O)_3C_3H_5 . O_3$ und das Oleïn Trioleïn $(C_{18}H_{33}O)_3C_3H_5 . O_3$. Während der Verseifung mit Kalkmilch bilden sich die Calciumsalze der drei Fettsäuren, der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure, und das Glycerin wird abgeschieden.

Zunächst wird der Talg oder das Palmöl in mit Bleiblech ausgefütterten Holzbottichen geschmolzen, indem der Bottich, welcher mit 500 Kilogrm. Talg und 800 Liter Wasser beschickt worden ist, mittels Wasserdämpfen durch ein Rohr, dessen Ende spiralförmig am Boden des Bottichs liegt, erwärmt wird. Nachdem aller Talg geschmolzen ist, beginnt man nach und nach unter beständigem Umrühren 600 Liter Kalkmilch zuzusetzen, welche 70 Kilogrm. gebrannten Kalk (= 14 Proc. vom Gewicht des Talges) enthalten. Nach 6 bis 8stündigem Erhitzen ist die Bildung der Kalkseife vollständig erfolgt. Von der harten krümeligen Kalkseife wird die gelbliche Glycerinlösung (Glycerinwasser von 4 bis 6° B.) abgezapft und dann durch Eindampfen und Destillation auf Glycerin verarbeitet. Der Theorie nach würde man, von der Annahme ausgehend, dass auf je 3 Mol. fetter Säuren, welche in dem neutralen Fette mit 1 Mol Glycerin verbunden vorkommen, auf 100 Th. Fett nur 8,7 Th. gebrannten Kalkes brauchen. Trotzdem wendet man zuerst 14 Proc. an, weil man gefunden hat, dass der Ueberschuss der Verseifung erleichtert, allerdings aber auch später einen entsprechend grossen Aufwand an Schwefelsäure verursacht.

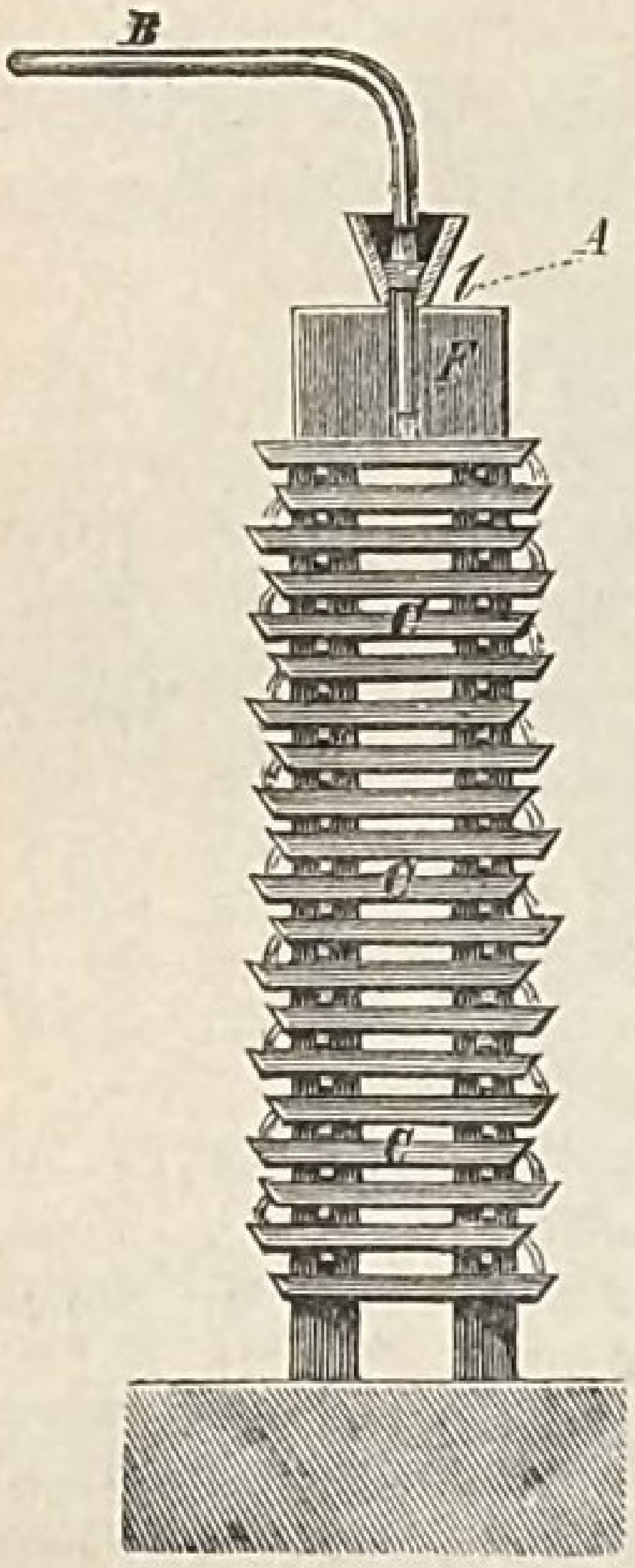
Die Calciumseife wird nun mittels Schwefelsäure zersetzt. Die Menge der zur Zersetzung der Kalkseife erforderlichen Schwefelsäure beträgt auf 500 Kilogrm. Talg und 70 Kilogrm. Kalk 137 Kilogrm. Säure. Die Schwefelsäure wird mit Wasser bis auf 12° B. verdünnt (sie enthält in diesem Zustande noch 30 Proc. H_2SO_4), mit der Kalkseife in dem Zersetzungsbottich zusammengebracht, durch eingeleiteten Dampf erwärmt und drei Stunden lang gerührt. Nachdem die Fettsäuren sich abgeschieden haben, hemmt man die Dampfzufuhr und lässt die Flüssigkeit einige Zeit ruhen, woduch sich die geschmolzenen fetten Säuren auf der Oberfläche ansammeln und ein grosser Theil des entstandenen Calciumsulfates am Boden des Bottichs sich abscheidet. Die geschmolzenen fetten Säuren werden in eine mit Blei ausgefütterte Kufe abgelassen oder übergeschöpft und behufs der Entfernung der letzten Antheile von Kalk und Gyps zuerst unter gleichzeitiger Mitwirkung von Wasserdämpfen mit verdünnter Schwefelsäure von 1,089 spec. Gew. (= 12° B.) und dann mit Wasser gewaschen.

500 Kilogrm. Talg geben 459,5 bis 487,5 Kilogrm. fette Säuren, entsprechend 94,8 Proc. Die Ausbeute ist abhängig von der Art, Reinheit und Behandlung des Talges. 100 Th. der fetten Säuren gaben 43,3 bis 48,4 Th. feste Fettsäure. Im Mittel 45,9 Th. eines Gemenges von Stearin- und Palmitinsäure.

Nachdem die fetten Säuren so vollständig als möglich durch wiederholtes Waschen mit Wasser von Kalk, Gyps und Schwefelsäure befreit worden sind, erhält man dieselben einige Zeit

im geschmolzenen Zustande, um dem Wasser Gelegenheit zu geben, sich vollständig abzuscheiden; hierauf lässt man die fetten Säuren erstarren oder krystallisiren und presst dann den nicht fest gewordenen Theil, wesentlich aus Oelsäure bestehend, in starken hydraulischen Pressen, erst in der Kälte, dann unter Mitwirkung der Wärme aus. Das Erstarrenlassen geschieht in Kapseln oder Formen von Weissblech, die ähnlich den Chocoladeformen am Rande weiter sind als am Boden und ungefähr 2 Kilogrm. fette Säuren zu fassen vermögen. Nach der von Binet herrührenden einfachen und zweckmässigen Einrichtung füllt man die Formen auf folgende Weise: Die geschmolzenen fetten Säuren werden mittels einer Pumpe und des Rohres *B* in einen trichterförmigen Behälter *A* aus Holz gebracht, welcher über der ganzen Länge eines Holzgerüstes sich befindet, auf welchem die Formen so übereinander stehen, wie es Fig. 358 zeigt. Jede Form hat am oberen Rande eine Tülle. Die fetten Säuren füllen zunächst die oberste Form, dann fliesst das Fett durch die Tülle in die nächste Form und so füllen sich nach und nach sämmtliche Formen von der höchst stehenden ab, indem das Fett im Zickzack durch die gleichfalls im Zickzack aufgestellten Formen herabfliesst. Sobald alle Formen *C* gefüllt sind, unterbricht man die Zufuhr der fetten Säuren dadurch, dass man die bleiernen Tüllen *F*, durch welche das Fett aus dem Trichter *D* in die oberste Form gelangte, mittels Holzzapfen abschliesst. Die fetten Säuren werden nun in den Formen einer langsamen Krystallisation überlassen, wozu im Winter 12, im Sommer 24 Stunden erforderlich sind. Je langsamer die Krystallisation vor sich geht und je besser die Krystalle sich ausbilden konnten, desto leichter und vollständiger lassen sich die flüssigen Theile durch Auspressen abscheiden.

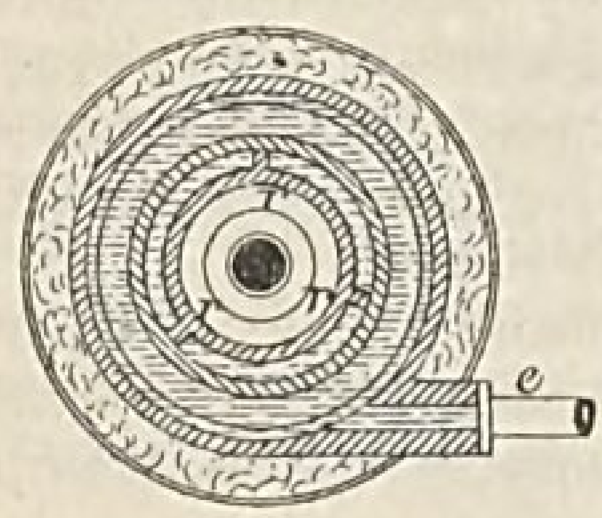
Fig. 358.



Nach A. Kind soll die Kühlung allmählich und nach Bedarf in längerer oder kürzerer Zeit bewirkt werden, um eine gute krystallisirte Masse zu erhalten, während bei plötzlicher Abkühlung eine Masse entsteht, aus welcher die festen Fettsäuren nur schwierig abgeschieden werden können.

Der hierzu verwendete, innen glatt ausgedrehte Cylinder *a* (Fig. 359 und 360) ist an beiden Enden durch Deckel *b* und *c* verschlossen und aussen mit gegen einander versetzten Rippen *n* versehen, welche beim Einschieben des Cylinders *a* in den mit Wärmeschutzmasse umgebenen Aussencylinder *w* an entsprechende Rippen des letzteren anschliessen. Dadurch werden abwechselnd oben und unten durchbrochene Scheidewände in dem für den Kaltwassereinlass dienenden Kühlraum derart gebildet, dass das unten bei *e* eintretende Kühlwasser gezwungen wird, nach Richtung des Pfeiles auf und nieder um den Cylinder *a* zu gehen, um oben durch das Rohr *f* den Apparat zu verlassen.

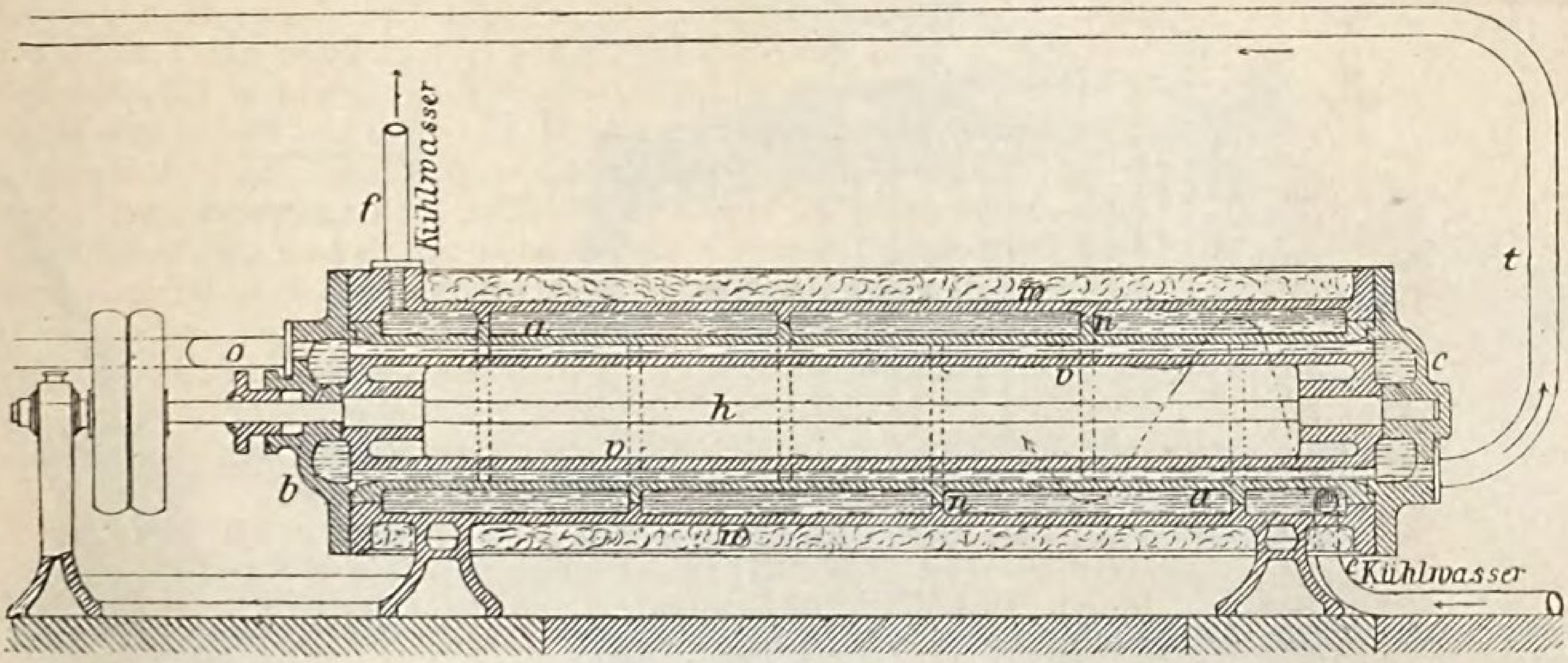
Fig. 359.



Für das zu kühlende Oleïn ist in dem Cylinder *a* ein enger, ringförmiger Raum durch den zu *a* concentrisch liegenden und durch ein passendes Vorgelege mit seiner Achse *h* in langsame Drehung zu versetzenden Cylinder *v* gebildet, um dessen Umfang Rippen *r* angebracht sind, welche bei der Drehung der Achse mit leichtem Drucke die Innenwand des Cylinders *a* streifen. Diese Rippen *r* können entweder gerade sein, oder zweckmässig die Form von steilen Schraubengängen besitzen. Das durch ein Rohr *o* oben in den Deckel *b* eintretende Oleïn wird bei Drehung der Achse *h* unter starker Abkühlung von aussen in ringsum gleich dünner Schicht durch die Wirkung einer Pumpe der Richtung des zwischen *a* und *w* beständig fliessenden Kühlwassers langsam entgegenbewegt, um durch das Rohr *t* nach einem Vorrathsbehälter gedrückt zu werden. — Eine ebenfalls für ununterbrochenen Betrieb bestimmte Einrichtung wurde von Messener angegeben (J. 1882. 1073).

Nach vollständigem Erstarren der Masse in den Formen schreitet man zur Trennung der fetten und flüssigen Fettsäuren. Dies geschieht durch Pressen und zwar zunächst durch kaltes Pressen und hierauf durch warmes Pressen. Behufs des kalten Pressens stürzt man die Form auf das Presstuch, ein grobes sackförmiges Gewebe aus Rosshaar oder auch ein geköperter Stoff von Kammgarn aus besonders starker und zäher Wolle, schlägt die braungelben Fettbrote in dasselbe ein, schichtet die gefüllten Presssäcke zwischen Eisen- und Zink-

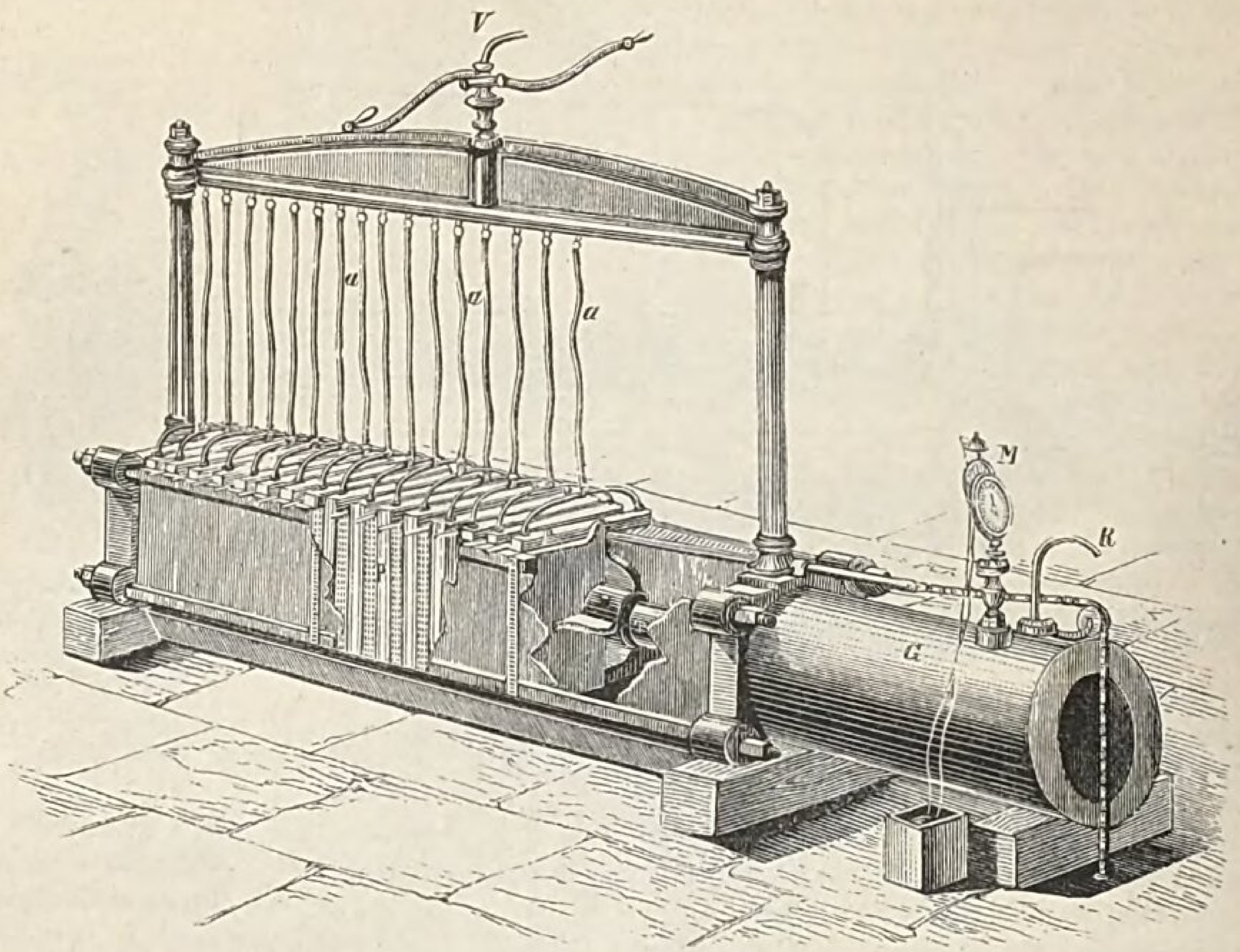
Fig. 360.



platten auf den Presstisch einer gewöhnlichen hydraulischen Presse und unterwirft dieselben einem Drucke von 200 000 Kilogrm. Die abfliessende Oelsäure wird von Sammeltrichtern, die unter dem Presstische sich befinden, aufgenommen. Sie findet Anwendung zur Seifenbereitung und zum Einfetten der Wolle, so wie in neuerer Zeit als Oelsäureäther mit Thon gemischt als vortreffliches Lederöl (zum Geschmeidigmachen des Leders). Wenn die hydraulische Presse keine Oelsäure mehr gibt, schreitet man zum warmen Pressen. Hierzu dienen allgemein liegende oder horizontale hydraulische Pressen, deren Construktion seit der Gründung der Stearinkerzenindustrie mehrfach abgeändert worden ist. Anfänglich bestanden sie aus dem Trog, in welchem das Pressen stattfindet, aus dem Presscylinder und aus gusseisernen Platten, welche man bei jeder Operation in siedendes Wasser tauchte und hierauf zwischen die Fettsäurebrote brachte. Dieses Verfahren nahm viel Arbeit in Anspruch. Später wurde das Erwärmen in der Art bewerkstelligt, dass man um den die Fettbrote enthaltenden Trog eine doppelte Wand anbrachte, in welche man Dampf leitete. Häufig befolgt man in den Fabriken beide vereinigte Methoden, aber anstatt der gusseisernen Platten bei jeder Operation behufs des Erwärmens herauszunehmen, bleiben sie immer in der Presse; sie sind hohl und werden durch Dampf geheizt. Fig. 361 (S. 898) zeigt die wesentlichsten Theile einer horizontalen Warmpresse, bei welcher die Presssäcke und die Zwischenplatten aufrecht stehen, um das Abfliessen der Oelsäure zu befördern. Das zum Pressen verwendete Wasser gelangt durch das Rohr R in den Presscylinder C, in welchem es auf den grossen Kolben T wirkt, der die in dem liegenden Presstische befindlichen Säcke presst. Die von der kalten Presse gelieferten Fettbrote werden zerkleinert, in die härenen Presssäcke (in den französischen Fabriken Etreindelles genannt) gebracht und mit den Pressplatten geschichtet. Letztere sind von Gusseisen und hohl, so dass dieselben mittels Dampf geheizt werden können, welcher aus dem Dampfkessel durch das Rohr V eintritt und durch Schläuche aus Leinwand (Spritzenschläuche) oder auch Kautschukröhren a in die Pressplatten geleitet wird. Beim Gebrauche der Presse schichtet man abwechselnd Pressplatte P und Presssäcke, und öffnet, sobald der Presstisch angefüllt ist, das Dampfrohr V, um die Platten zu erwärmen. Zu dem Ende wird der Dampfzufluss so regulirt, dass die Temperatur zuerst bis auf 70° steigt, hierauf erniedrigt man sie so weit, dass sie den Schmelzpunkt der Palmitin- und Stearinsäure nicht erreicht, jedoch die Oelsäure dünnflüssig genug macht, um abfliessen zu können. Hierzu ist eine Temperatur von 40°, ja selbst von 35° am geeignetsten. Zu gleicher Zeit lässt man den Presskolben wirken. Nachdem die Pressoperation vorüber ist und keine Oelsäure mehr ausfliesst, entnimmt man die nun harte und feste Fettsäuremasse, welche nur an den Stellen, wo sie mit dem Apparat in Berührung gekommen, mit etwas organischer Substanz und Eisenoxyd verunreinigt ist, den Presstüchern und setzt sie behufs der Bleichung dem Lichte einige Tage aus. Hierauf sortirt man sie in einigen Fabriken nach dem Grade ihrer Reinheit in drei oder

vier Sorten. Ausser der beim Warmpressen erhaltenen Oelsäure krystallisiren beim Kühlen nicht unbeträchtliche Mengen von Palmitinsäure heraus, welche bei der nächsten Operation dem Gemisch der flüssigen und festen Fettsäuren wieder zugesetzt werden. Nach der Angabe von Girard bringt man über den Presscylinder *C* zuweilen ein mit einem elektrischen Signalapparat in Verbindung stehendes Manometer *M* an, welches dem Arbeiter anzeigt, wenn der gewünschte

Fig. 361.



Druck durch die Presse erreicht ist. In neuerer Zeit findet die Filterpresse in der Stearinkerzenindustrie immer mehr Anwendung.

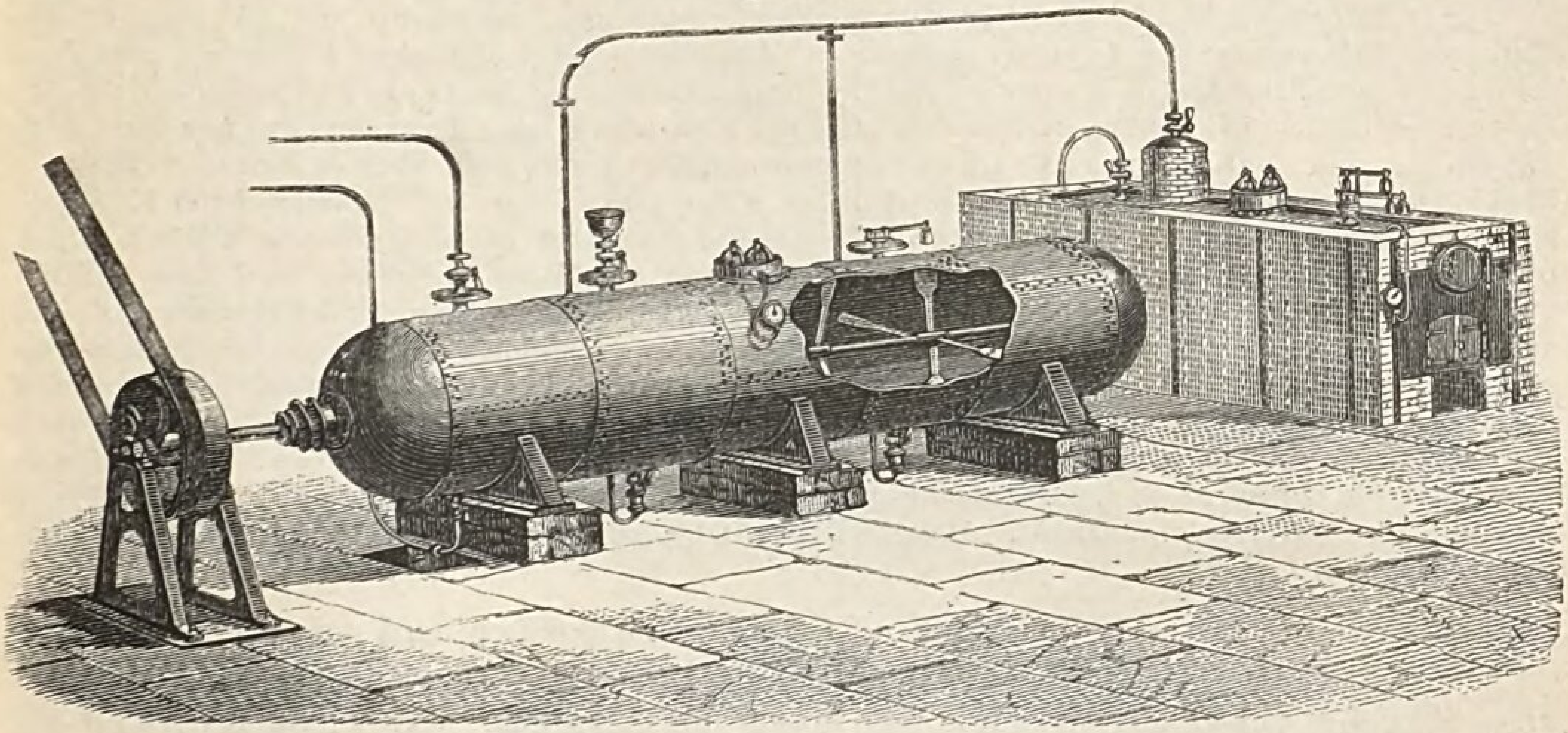
Die einzelnen Sorten der durch das Warmpressen erhaltenen festen fetten Säuren werden nun der Läuterung unterworfen. Dies geschieht, indem man dieselben mit Dampf mit sehr verdünnter Schwefelsäure (von 3° B.) in mit Blei ausgefütterten Waschbottichen schmilzt und dieses auf reinem Wasser 2 bis 3mal wiederholt, bis alle Schwefelsäure ausgewaschen ist; hierauf erhält man sie längere Zeit im geschmolzenen Zustande, bis sich alles Wasser abgeschieden hat und giesst sie endlich in Formen. Das Waschwasser muss frei von Kalk sein; steht nur kalkhaltiges zu Gebote, so entfernt man den Kalk durch Fällen mit Oxalsäure oder Stearinsäure. Zuweilen klärt man die Fettsäuren, indem man während des letzten Schmelzens auf dem Wasser zu Schaum geschlagenes Eiweiss (auf 100 Kilogrm. Fettsäure zwei Eier) zusetzt, oder die Stearinsäure nochmals auf mit Oxalsäure angesäuertem Wasser umschmelzt. Die so erhaltene Fettsäure wird entweder in Blechformen gegossen, um in Gestalt von flachen Kuchen an die Kerzenfabrikation abgegeben zu werden oder sofort in der Fabrik selbst zu Kerzen verarbeitet.

Sehr beachtenswerth ist der von Léon Droux[1]) construirte mit Rührapparat versehene Apparat zur Verseifung der Fette unter Druck (Fig. 362 S. 899). Der Cylinder ist von Kupfer und gewöhnlich 8 Meter lang und 1,05 bis 1,10 Meter im Durchmesser; die in der Längenaxe des Cylinders befindliche Welle von 50 Millim. Durchmesser ist mit kupfernen Rührapparaten versehen; sie dreht sich 30 Mal in der Minute herum. Die den Rührapparat bewegende Kraft macht (wenn man 3000 Kilogrm. Fettsubstanz in Arbeit nimmt) kaum $^1/_4$ Pferdekraft aus. Zur Verseifung von 3000 Kilogrm. Fettsubstanz verwendet man 80 Kilogrm. Kalk und bedarf 400 bis 500 Kilogrm. Steinkohle. Die Produktion beträgt 2800 Kilogrm. Fettsäuren und 240 Kilogrm. Glycerin von 28°. Die Gewichtszunahme ist eine Folge des bei der Glycerinbildung aufgenommenen Wassers. Nach beendigter Verseifung lässt man den Kesselinhalt in einen Absetzbehälter laufen. Das gewonnene Glycerinwasser hat eine Dichte von 5°. Die Zersetzung der

1) J. 1877. 1021; 1879. 1158.

Kalkseife durch Schwefelsäure ist dadurch erleichtert, dass die Seife flüssig abläuft. Der neue Apparat hat auch in Fabriken, welche das Destillirverfahren anwenden, Eingang gefunden. In letzterem Falle sieht man von der Schwefelverseifung ab, sondern verseift in dem Droux'schen Apparate mit schwacher Säuerung die erhaltene fette Säure. Neuerdings ist die äussere Gestalt nicht mehr cylinder-, sondern kugelförmig. Die Achse des Rührwerks liegt hier ebenfalls horizontal; geheizt wird der Apparat durch direkten Dampf, das Dampfrohr endigt in einem Dampfvertheiler, unten an der Seite des Apparates befinden sich 2 Probehähne, oben ist das

Fig. 362.



Mannloch zum Beschicken des Apparates. Jede Operation dauert 6 bis 7 Stunden; 5 bis 6 Stunden bleibt der Apparat unter einem Druck von 7 bis 8 Atm. Ist der Process beendigt, so wird der Kesselinhalt durch ein unten in den Apparat einmündendes Rohr durch einfaches Oeffnen eines Absperrhahns entleert, und dann wie bekannt weiter verarbeitet. Als Vorzüge dieses neuen kugelförmigen Apparates vor dem früheren liegenden Cylinder führt man an: die grössere Widerstandsfähigkeit der Kugel, die Verkürzung der Welle, die Verminderung der Condensation durch Abkühlung der Oberfläche, da die Kugel bei kleinster Oberfläche den grössten Inhalt hat.

Verseifung mit vermindertem Kalkzusatze.

II. Verseifung mit vermindertem Kalkzusatze und Anwendung von Hochdruck. de Milly hat das Verfahren des Verseifens der Fette durch Kalk (1855) wesentlich abgeändert. Er hatte nämlich gefunden, dass die Menge des zur Verseifung erforderlichen Kalkes, welche er in seiner Fabrik schon längst von 14 Proc. auf 8 oder 9 Proc. des Talggewichtes vermindert hatte, sich noch auf die Hälfte, also auf 4, ja selbst auf 2 Proc. verringern lasse, vorausgesetzt, dass man die Mischung von Kalk, Wasser und Fett einer höheren Temperatur als bisher aussetzt.

Milly liess in einem verschlossenen Kessel 2300 Kilogrm. Talg und 20 Hektoliter Kalkmilch, welche 50 Kilogrm. Kalk (= 2 Proc.) oder 69 Kilogrm. desselben (= 3 Proc.) enthielt, bringen und auf das Gemisch Dampf von 182° (= 10 Atmosphären Druck) einwirken, so dass die Temperatur in dem Kessel 172° betrug. Es ergab sich, dass nach Verlauf von sieben Stunden die Verseifung beendigt war. In dem Kessel fand sich eine wässerige Lösung von Glycerin und eine Masse aus fetten Säuren bestehend, in welche kleine Mengen von Calciumseife eingesprengt waren. Der Kessel wurde entleert und von Neuem beschickt, so dass in 24 Stunden 6900 Kilogrm. Talg verarbeitet werden konnten. Dieses Verfahren ist sehr vortheilhaft, da die Menge der zur Zersetzung der Calciumseife erforderlichen Schwefelsäure beträchtlich vermindert wird. Das de Milly'sche Verfahren ist in den grossen Stearinkerzenfabriken Wiens eingeführt (so in der Wiener Apollokerzenfabrik auf dem Schottenfelde in Wien und in Penzing, in der Fabrik von Sarg in Liesing und in der von Himmelbauer in Stockerau). Sarg in Liesing verseift mit 3 Proc. Kalk und 10 Atmosphären Druck, hierbei erhält er 95 Proc. Fettsäuren und 30 Proc. Glycerinwasser von 5 bis 6° B. Die Fettsäuren kalt und warm gepresst, geben 25 Proc. Stearinsäure und 35 Proc. Retourgang, d. h. Fettsäuren, die mit den rohen Fettsäuren gemeinschaftlich

gepresst werden, so dass die Ausbeute schliesslich 45 Proc. Stearinsäure und 50 Proc. Oelsäure beträgt. Das Glycerinwasser wird eingedampft und wiederholt destillirt, wodurch man 5 bis 6 Proc. Glycerin erhält.

Zur Erklärung dieser eigenthümlichen Art der Verseifung führt Payen an, indem er von den Untersuchungen von Bois und Berthelot ausgeht, er glaube, der Kalk gebe bei seiner Einwirkung auf das Tristearin, Tripalmitin und Trioleïn den Anstoss zu einer Molekurlarbewegung, welche durch das Wasser bei einer Temperatur von 172° beendigt werde. Pelouze hatte beobachtet, dass Calciumseife, durch Fällen einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium mit einer wässerigen Lösung von käuflicher Seife erhalten, mit einer gleichen Menge Wasser und dann mit Olivenöl in einen Digestor gegeben, bei einer Temperatur von 155 bis 165° das Oel unter Freiwerden von Glycerin verseifte. Aus diesen und ähnlichen Versuchen glaubt er schliessen zu dürfen, dass bei der de Milly'schen Verseifung durch einige Procente Kalk der Process in mehrere Perioden zerfällt, in welchen sich zuerst eine basische oder neutrale Seife bildet, die sich endlich in eine saure Seife umwandelt. Zieht man aber in Betracht, dass de Milly bei der Verseifung mit 2 Proc. Kalk eine Temperatur von 182° (entsprechend 10 Atmosphären Druck) anwendet, dass ferner Wright und Fouché mit dem Wasser allein bei der nämlichen Temperatur fast vollständig eine Zersetzung der Fette bewirkten, und dass endlich Clöez bei 200° eine vollkommene Verseifung der Fette durch Wasser allein eintreten sah, so scheint es am einfachsten, in dem vorliegenden Falle anzunehmen, dass nur das Wasser das zersetzende Element sei und dass die Gegenwart von 2 Proc. Kalk die Verseifung befördere und vereinfache, indem sie die im entgegengesetzten Sinne wirkende Verwandtschaft, die nach Berthelot's Versuchen beim Zusammenbringen von freier Fettsäure und Glycerin durch das Bestreben sich äussert, sich zu dem ursprünglich vorhanden gewesenen neutralen Fettkörper zu vereinigen, erfolgreich aufhebt. Dasselbe Resultat wird noch besser durch eine kleine Menge Alkali erzielt.

Verseifung mit Schwefelsäure.

III. Verseifung mit Schwefelsäure und darauf folgende Dampfdestillation. Dass die Fette durch concentrirte Schwefelsäure eine ähnliche Zersetzung erleiden wie durch die Alkalien, war schon Achard im J. 1777 bekannt, wurde 1821 von Caventon und 1824 von Chevreul wieder erwähnt, aber erst von Fremy, im J. 1836 wissenschaftlich erklärt. Für die Industrie erhielt die Schwefelsäureverseifung erst Bedeutung, als Dubrunfaut 1841 die Destillation der Fettsäuren in den Betrieb einführte.

Das ganze Verfahren, wie es u. a. in der grossen Stearinkerzenfabrik von Leroy und Durand zu Gentilly bei Paris ausgeführt wird, zerfällt in die Verseifung mit Schwefelsäure, in die Zersetzung der Produkte der Schwefelsäureverseifung und in die Destillation der Fettstoffe.

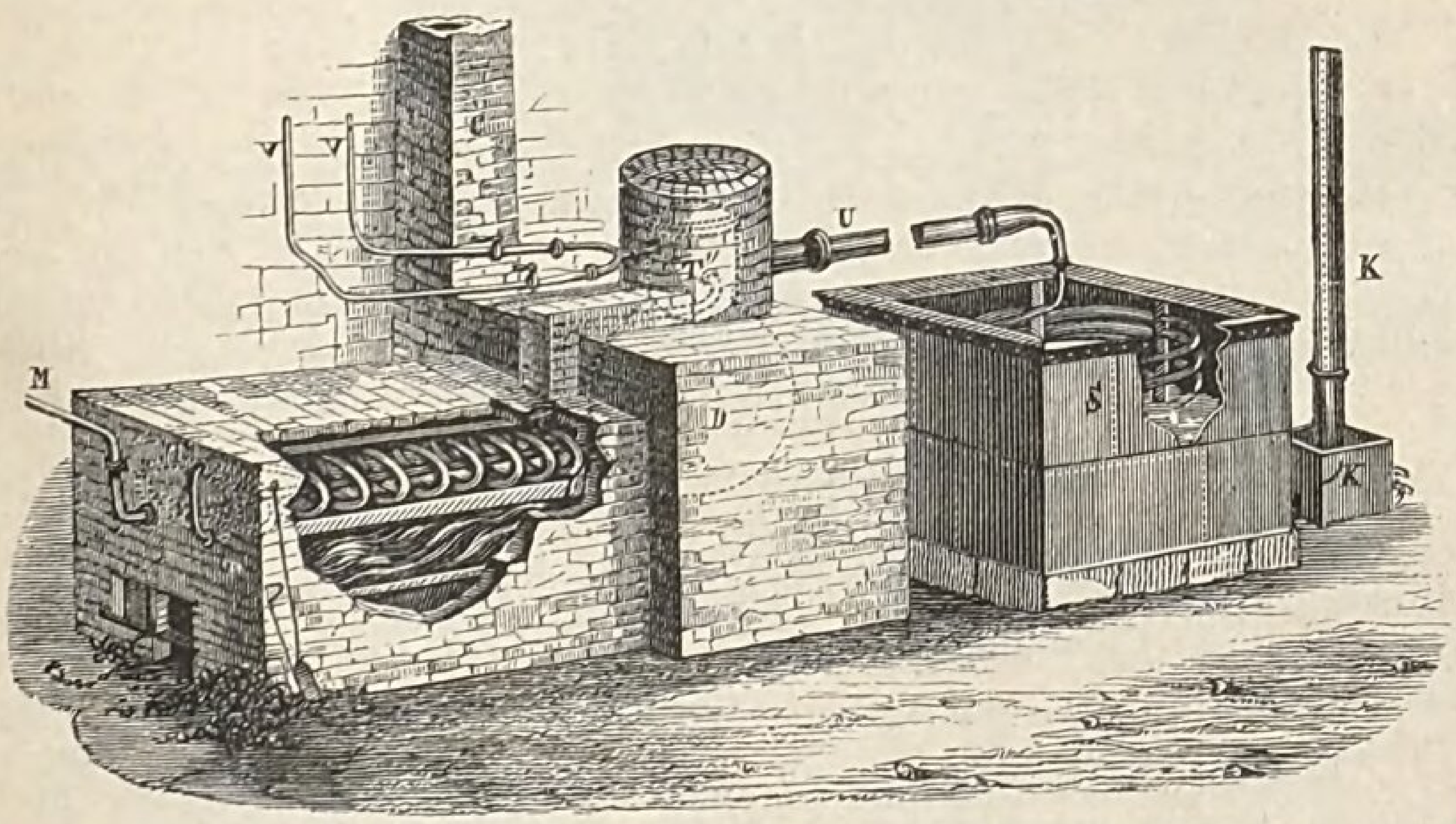
Verseifung mit Schwefelsäure. Da die meisten der Fette, welche man bei der Schwefelsäureverseifung verwendet, im hohen Grade verunreinigt sind, so werden dieselben zunächst umgeschmolzen und absetzen gelassen. Die so gereinigten Fette kommen nun in den zur Verseifung dienenden Kessel aus starkem, mit Blei überkleidetem Schwarzblech, der mit einem Rührapparat versehen ist und durch Einleiten von Dampf zwischen doppelte Boden erwärmt werden kann. In diesen Kessel bringt man die Schwefelsäure von 66° B. Die Menge derselben richtet sich nach der Natur der angewendeten Fette; bei Anwendung von Küchenfett, Fettabfällen der Schlächtereien und dergl. braucht man 12 Proc. vom Gewicht der Fette, bei Palmöl genügen oft 6 Proc.; die durchschnittliche Menge der Schwefelsäure beträgt 9 Proc. Nachdem das Fett zugegeben worden ist, setzt man den Rührapparat in Bewegung und beginnt nun die Erhitzung durch Einleiten von Wasserdämpfen in den doppelten Boden des Kessels. Die Temperatur, bis zu welcher man erhitzt, ist verschieden; in der Fabrik von Price u. Co. in London steigert man dieselbe bis auf 177°, in der Fabrik zu Gentilly wird dagegen eine Temperatur von 110 bis 115° selten überschritten. Während des Erhitzens bläht sich die Masse auf, färbt sich braun und entwickelt reichlich Schwefligsäure, welche letztere sich durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf einen Theil des Glycerins, theils aber auch aus den verunreinigenden Stoffen sich bildet. Das neutrale Fett geht hierbei in ein Gemenge der Sulfofettsäure mit Sulfoglycerinsäure über. Nach 15 bis 20stündigem Erwärmen und Rühren ist der Verseifungsprocess beendigt.

Nach einem neuen Verfahren von de Milly (1867) wird der Talg auf 120° erwärmt, mit 6 Proc. Schwefelsäure erwärmt, die Dauer der Einwirkung aber auf 2 bis 3 Minuten beschränkt. Dadurch ist es möglich, 80 Proc. der festen Fettsäuren in einem Zustande zu erhalten, in welchem sie sofort (d. h. ohne vorherige Destillation) zu Kerzen verwendet werden können, während nur 20 Proc. destillirt werden müssen. Das Verfahren hat sich jedoch nicht bewährt (J. 1882. 1072).

Zersetzung der Produkte der Schwefelsäureverseifung. Nach vollendeter Verseifung schreitet man zur Zersetzung der Sulfofettsäure. Zu dem Ende lässt man die Masse 3 bis 4 Stunden lang abkühlen und dann in grosse mit Bleiblech ausgekleidete Holzbottiche laufen, die zum dritten Theile mit Wasser angefüllt sind. In den Bottichen liegen Dampfröhren, welche das Gemisch bald auf eine Temperatur von 100° bringen. Hierbei wird die Verbindung der Schwefelsäure mit der Fettsäure zerlegt und letztere theils mit einem grösseren Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff als die fetten Säuren, aus denen sie sich gebildet, theils aber auch unverändert ausgeschieden und schwimmt oben auf. Nachdem sie wiederholt mit siedendem Wasser gepeitscht worden sind, zapft man die fetten Säuren in ein Gefäss ab, wo man bei einer Temperatur von 40 bis 50° Wasser und theerähnliche Produkte absetzen lässt. Die geklärten fetten Säuren werden in einer flachen Pfanne mit abgehendem Feuer erwärmt, bis alles Wasser daraus entfernt ist, hierauf werden sie der Destillation unterworfen. Der abgeschiedene Glycerintheer *(glycérine goudronneuse)* wird zur Wiedergewinnung des darin reichlich enthaltenen Fettes mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen.

Die Destillation der fetten Säuren erfordert die Beobachtung verschiedener Vorsichtsmaassregeln; wollte man über freiem Feuer destilliren, so würden sich die fetten Säuren zum grossen Theile unter Hinterlassung eines reichlichen Kohlenrückstandes und unter Theerbildung und Entwickelung grosser Mengen brennbarer Gase zersetzen. Wenn man aber die Temperatur dadurch regelt, dass man das Fett vor der Einwirkung des freien Feuers bewahrt, namentlich die atmosphärische Luft aus den Destillirapparaten vollständigst entfernt, so geht die Destillation regelmässig vor sich und die Fettsäuren sublimiren grösstentheils unverändert. Man erfüllt diese Bedingungen durch Anwendung überhitzter Wasserdämpfe von 250 bis 350°. Die Fettsäuren kommen in eine geräumige Retorte, mit welcher einestheils ein Rohr für den überhitzten Wasserdampf, anderntheils ein gewöhnliches Kühlrohr verbunden ist. Fig. 363 zeigt die Anordnung des Destillirapparates. Die Flamme umspielt die Spiralwindungen und entweicht durch

Fig. 363.



den Schornstein *C*. Die Spirale fängt bei *M* an, geht durch die Feuerung, tritt bei *T* vorn heraus, bei *T'* wieder ein und mündet endlich in der Retorte bei *T''*. Letztere, ausserhalb der Feuerung stehend, ist von Kupfer oder Gusseisen; das Rohr T'' mündet darin in einer Art von Brause. Aus dem oberen Theile der Retorte geht das Rohr *U* ab, welches in eine eiserne Kühlschlange sich fortsetzt, die mit einem Blechkasten mit Wasser umgeben ist. Das Kühlrohr führt die festen Fettsäuren in die Vorlage *K*, während die gasigen Produkte durch das Rohr *H* nach aussen entweichen. Soll der Apparat in Betrieb gesetzt werden, so erhitzt man zunächst die Spirale und füllt dann die Retorte *D* mittels des Rohres *V* bis zu drei Viertel mit dem geschmolzenen Fette an; hierauf lässt man Dampf zuströmen, dessen Temperatur man auf 300° erhält. Die Luft wird dadurch aus dem Apparate vollständig entfernt, und die Destillation beginnt in Folge der hohen Temperatur, die in der Retorte nicht unter 200° herabgeht, sehr bald. Die in der Vorlage *K* sich ansammelnden Fettsäuren sind übrigens zu den verschiedenen Zeiten der Destillation nicht die nämlichen. Fängt man sie fraktionirt vom Anfange der Destillation bis zu dem Ende auf, so ist ihr Schmelzpunkt

	aus Palmöl	aus Küchen- und Knochenfett
1 Produkt	54,5	44°
2 „	52	41
3 „	48	41
4 „	46	42,5
5 „	44	44
6 „	41	45
7 „	39,5	41

Das zugleich mit den Fettsäuren sich condensirende Wasser läuft durch einen Hahn aus der Vorlage ab; bei Beginn der Operation macht es die Hälfte des Produkts, gegen das Ende nur mehr ein Dritttheil desselben, aus. Die Destillation nimmt bei Anwendung von Retorten von 1000 bis 1100 Kilogrm. Inhalt ungefähr 12 Stunden in Anspruch. Ihr Ende erkennt man daran, dass die condensirten Produkte sich färben. In der Retorte bleibt ein schwarzer Theerrückstand, dessen Menge 2 bis 5 Proc. vom Gewicht des angewendeten Palmöles, 5 bis 7 Proc. wenn Küchenfett destillirt wurde, ausmacht. Der Rückstand bleibt in der Retorte, bis er durch wiederholte Destillationen sich in solcher Menge angehäuft hat, dass er entfernt werden muss. Die ersten Produkte der Destillation des mit Schwefelsäure verseiften Palmöles sind so fest, dass durch Pressen keine flüssige Säure mehr ausgepresst werden kann; sie können sofort zur Kerzenfabrikation Verwendung finden; die späteren Produkte verwandelt man durch Umschmelzen in Fettsäurebrote, presst dieselben unter der hydraulischen Presse aus und schmilzt sie auf Wasser um. Die abgepressten flüssigen Produkte benutzt man zur Seifenfabrikation oder als Küchenlampenöl. Die hierbei erhaltene Oelsäure ist wesentlich von der bei der Kalkverseifung erhaltenen verschieden (vgl. J. 1879. 1159).

Man erhält nach diesem Verfahren an Fettsäuren

aus dem Suinter	47 bis 55 Proc.
„ den Olivenölabfällen	47 „ 50
„ dem Palmöl	75 „ 80
„ „ Fette der Schlächtereien . .	60 „ 66
„ der Oelsäure	25 „ 30

Anstatt der Schwefelsäure hat man das Chlorzink, welches in vielen Fällen sich der Schwefelsäure ähnlich verhält, zur Verseifung der Fette in Vorschlag gebracht. Wenn man nach den Versuchen von L. Krafft und Tessié du Motay ein neutrales Fett mit wasserfreiem Chlorzink erhitzt, so tritt zwischen 150 und 200° eine vollständige Vermischung der beiden Stoffe ein. Nach einige Zeit fortgesetztem Erhitzen und Auswaschen der Masse mit warmem Wasser oder besser mit Wasser, welches mit etwas Salzsäure angesäuert wurde, erhält man ein Fett, welches bei der Destillation die ihm entsprechende Fettsäure gibt, wobei nur sehr geringe Mengen von Arcoleïn sich bilden. Das Waschwasser nimmt hierbei fast alles Chlorzink wieder auf und kann durch Eindampfen desselben wieder gewonnen werden. Die Fettsäuren bilden sich hierbei in derselben Menge als nach dem Verseifungsverfahren mit Schwefelsäure; sie haben dasselbe Ansehen, dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt. Die Menge des zur vollständigen Verseifung erforderlichen Chlorzinks beträgt 8 bis 12 Proc. vom Gewicht des Fettes.

Verseifung mit Wasser und Hochdruck.

IV. Verseifung mit Wasser und Hochdruck. Neben den Alkalien und Säuren ist vor etwa 30 Jahren zur Spaltung der neutralen Fette in Glycerin und in Fettsäuren durch Hochdruck überhitztes Wasser vorgeschlagen.

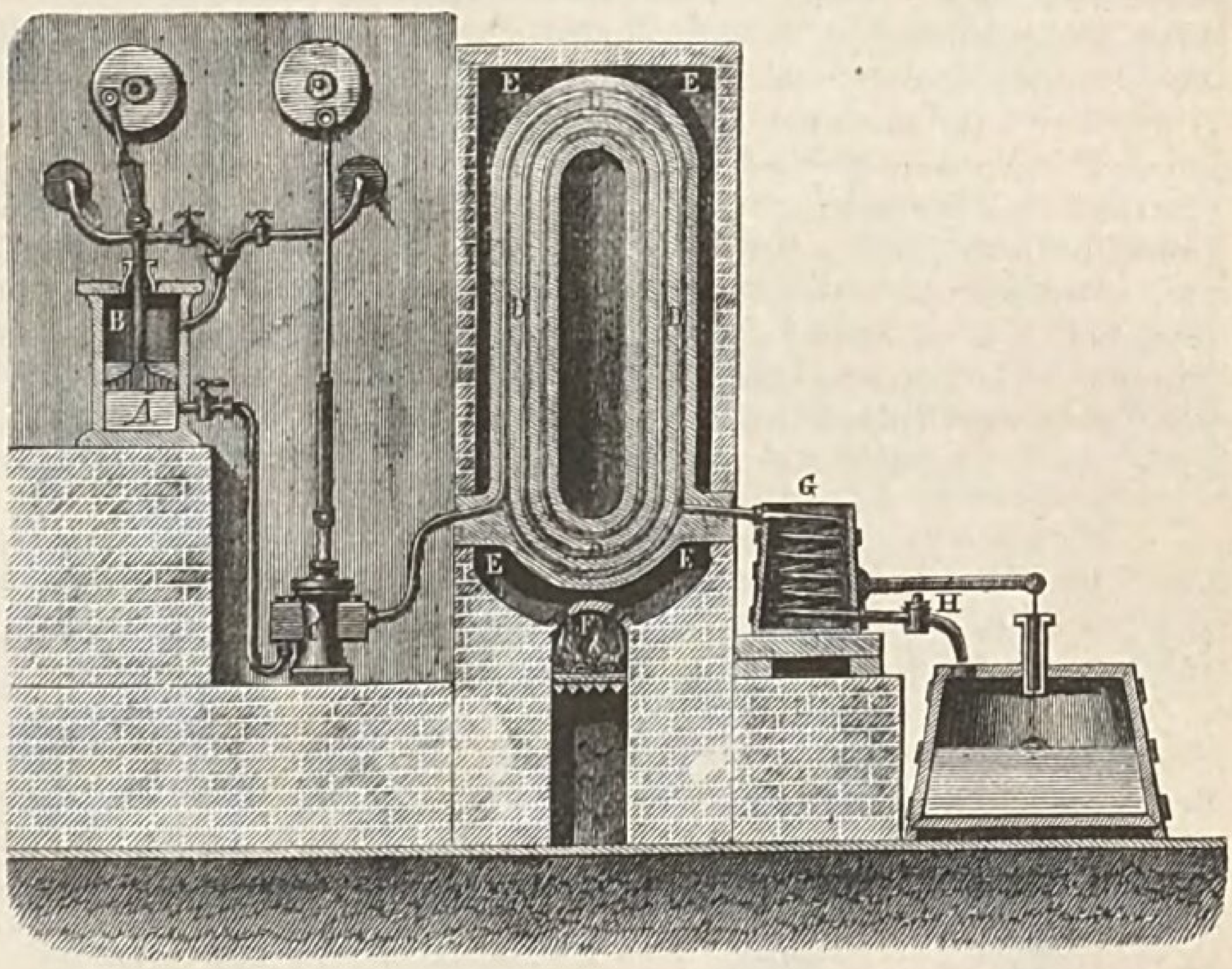
$$\underset{\text{Tripalmitin}}{C_3H_5O_3(C_{16}H_{31}O)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Palmitinsäure}}{3C_{16}H_{32}O_2}$$

Schon in den Arbeiten Appert's (1823) und Manicler's (1826) finden sich Andeutungen über die Zersetzung der Fette durch überhitztes Wasser, obgleich der von genannten Technikern beabsichtigte Zweck durchaus verschieden von der Aufgabe war, die sich heutzutage die Industrie stellt. Bei den Versuchen Appert's und Manicler's handelte es sich nur um die Trennung des Talges von den Membranen, die denselben einschliessen. Eine Temperatur von 115 bis 121° war zu dem Ende schon völlig genügend. Bei einer Temperatur von 180° und einem Druck von 10 bis 15 Atmosphären kann das Wasser auf die neutralen Fette eine weit tiefer gehende Wirkung äussern und sie sofort in ihre beiden constituirten Bestandtheile spalten.

Die Kenntniss dieser Reaction verdankt man den Arbeiten der beiden Chemiker Tilghman und Berthelot, welche i. J. 1854 fast zu gleicher Zeit diese Entdeckung machten. Kurze Zeit nachher gelangte auch Melsens in Brüssel zu dem nämlichen Resultat. Tilghman setzt zu dem zu zerlegenden neutralen Fette $^1/_3$ oder $^1/_2$ Th. Wasser und bringt das Gemisch in ein geeignetes Gefäss, worin es der Einwirkung der Wärme, nämlich einer etwa dem Schmelzpunkt des Bleies gleichkommenden Temperatur von 320° ausgesetzt werden kann, bis der beabsichtigte Zweck erreicht ist. Zur Erzielung des erforderlichen Druckes und zur Verhütung der Verflüchtigung des Wassers ist selbstverständlich ein geschlossenes Gefäss anzuwenden. Das Verfahren lässt sich rasch und ununterbrochen ausführen, indem man das Gemisch von Fett und Wasser durch ein Rohr circuliren lässt, welches auf die erwähnte Temperatur erhitzt ist.

Der Apparat von Tilghman, welchen Fig. 364 im Durchschnitt zeigt, besteht aus einem Kessel *A*, in welchem das vorher von Unreinigkeiten befreite Fett mit heissem Wasser in Berührung kommt, um in eine emulsionähnliche Mischung verwandelt zu werden. Der siebähnlich durchlöcherte Kolben *B*, welcher im Innern des Gefässes *A* rasch auf und ab bewegt wird, bewirkt die innige Mischung des Fettes mit dem Wasser. Die Druckpumpe *C* treibt das Gemisch durch ein langes schmiedeeisernes Rohr *D*, welches, wie die Zeichnung ergibt, mehrmals gebogen in dem Ofen *E* angebracht ist und durch das Feuer *F* bis zum Schmelzpunkt des Bleies erhitzt wird. Beim Austritt aus den Heizröhren geht das Gemisch, dessen Fettantheil bereits in Glycerin und Fettsäuren gespalten ist, durch das Schlangenrohr *G*, in welchem sich seine Temperatur bis auf 100° erniedrigt. Hierauf entweicht es durch *H* und fällt in einen geeigneten Behälter. Das bei *H* angebrachte Ventil wird der Art belastet, dass, wenn die Heizröhren die erforderliche Temperatur haben und die Druckpumpe ausser Thätigkeit ist, es durch den innern Druck nicht geöffnet werden kann, dass folglich, wenn die Pumpe nichts in den Apparat treibt, aus demselben auch nichts entweicht, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht zu hoch ist. Wenn aber die Druckpumpe arbeitet und Mischung durch den Apparat treibt, so öffnet sich das Ventil *H* und lässt aus *G* eine entsprechende Menge des behandelten Gemisches entweichen. Das heisse Gemisch von Fettsäure und Glycerinlösung wird durch Absetzen getrennt, die Fettsäure wird mit Wasser gewaschen, die Glycerinlösung abgedampft und auf bekannte Weise gereinigt. Einige Fette, besonders die unreinen, bilden bei ihrer Zersetzung Essigsäure und andere lösliche Säuren in reichlicher Menge, wodurch die eisernen Röhren angegriffen werden; in diesem Falle setzt man der Mischung von Fett und Wasser, bevor sie in die Zersetzungsröhren getrieben wird, eine entsprechende Menge Alkali zu. Im Allgemeinen ist ein 10 Minuten lang währendes Erhitzen zur vollständigen Zerlegung der Fette genügend. — Ein ähnlicher Apparat wurde von Hugues angegeben (J. 1883. 1142).

Fig. 364.



Das Verfahren von Melsens besteht einfach darin, dass man in einem Papin'schen Topf das zu zersetzende Fett bei 180 bis 200° mit 10 bis 20 Proc. Wasser in Berührung bringt, welches mit 1 bis 10 Proc. Schwefelsäure versetzt worden ist. Sein Apparat ist ein langer liegender Kessel, in welchem die Mengung des Wassers mit dem Fett durch einen zweiten kleinen Kessel bewirkt wird, den man bald mit dem ersteren in Verbindung bringt, dadurch mit Dampf füllt, diesen alsdann in die Luft entweichen lässt und den Rest verdichtet. Das dadurch im kleinen Kessel entstandene Vacuum saugt nun beim Oeffnen eines Hahnes Wasser und Fett aus dem unteren grossen Kessel; stellt man alsdann wieder zwischen den oberen Theilen beider Kessel eine Verbindung her, so wird das Flüssigkeitsgemisch mit Heftigkeit in den unteren Kessel ge-

trieben und bewirkt die Mischung aller dort vorhandenen Flüssigkeit. Nach Marix ist die Zerlegung der Fette mit Wasser schon bei 3 bis 5 Atm. Druck auszuführen, wenn man etwas Magnesiumcarbonat oder Kreide zusetzt. Violette und Buisine nehmen Ammoniak zu Hülfe (J. 1883. 1143 u. 1146).

Fabrikation fetter Säuren mittels überhitzter Wasserdämpfe und nachfolgender Destillation.

V. An die Verseifung mittels überhitzten Wassers schliesst sich die Verseifung mittels überhitzter Wasserdämpfe an, welche in England von der Compagnie Price im grössten Maassstabe angewendet und ausgebeutet wird.

Bereits Gay-Lussac und nach ihm Dubrunfaut suchten die Thatsache, dass neutrale Fette bei ihrer Destillation in Fettsäuren übergehen, industriell zu verwerthen. Aber trotz aller Mühe, trotz der gleichzeitigen Anwendung des Wasserdampfes entsprach der Erfolg durchaus nicht den Erwartungen; stets zersetzte sich ein Theil der Fettsubstanz unter Bildung von kohligen Produkten und von Acroleïn. Wilson und Gwynne gelang mit Anwendung von Destillirapparaten, welche in ihrer Construktion im Wesentlichen mit den Seite 903 beschriebenen übereinstimmen, unter Mitwirkung überhitzter Wasserdämpfe die vollständige Spaltung der neutralen Fette in Fettsäure und in Glycerin. Durch strenges Einhalten einer bestimmten Temperatur war es nicht nur möglich, die Fette völlig zu verseifen, sondern auch die Produkte der Verseifung, die fetten Säuren und das Glycerin, unzersetzt zu destilliren. Die Retorten, in denen die Destillation vorgenommen wird, fassen 60 Hektoliter; sie werden durch direkte Heizung auf eine Temperatur gebracht, welche genau zwischen 290 bis 315° liegt. Ein schmiedeeisernes Rohr führt bis auf 315° erhitzten Dampf in die geschmolzene Fettsubstanz. Die Dampfzufuhr wird je nach der Art des Fettes 24 bis 36 Stunden unterhalten. Die Verseifung geht auf diese Weise vollständig vor sich, die frei gewordene Fettsäure und das Glycerin werden an der unteren Mündung des Kühlapparates gewonnen. Erstere wird sofort auf Kerzen verarbeitet, während das Glycerin durch eine nochmalige Dampfdestillation gereinigt wird. H. Heckel beschreibt einen einfacheren Apparat (J. 1883. 1145).

Nach Korschelt wird die Zersetzung wesentlich erleichtert, wenn das Fett fein vertheilt dem Dampfe ausgesetzt wird. Das zu zersetzende Fett wird zu diesem Zwecke in einem Behälter *A* (Fig. 365 und 366) auf 100° erwärmt und geht von da in ein schmiedeeisernes Rohr *a*, welches mit vielen Windungen in einem Metallbade *B* liegt. Letzteres besteht aus einem

Fig. 365.

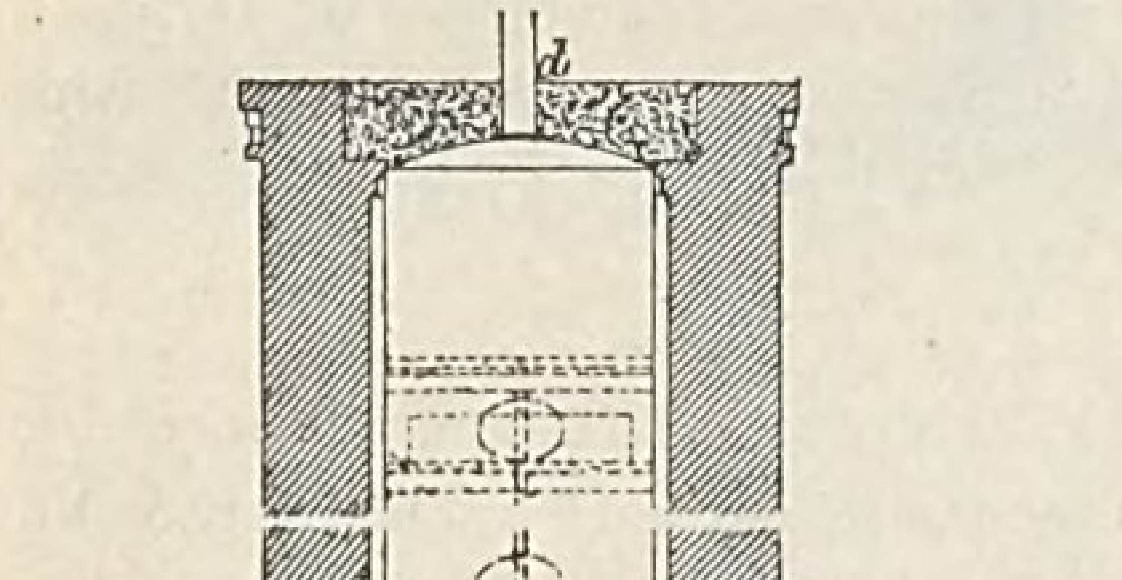
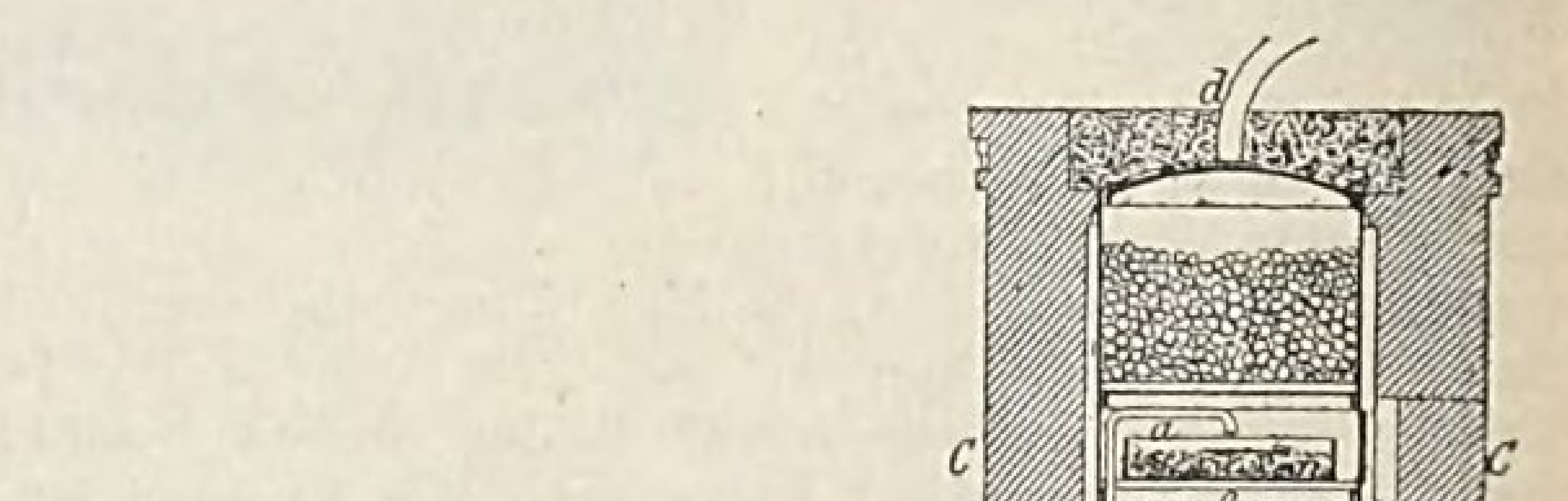


Fig. 366.



starken Eisenbehälter, in welchem Blei oder auch eine Blei-Zinnlegirung (am besten eine bei 290° schmelzende Legirung von 100 Th. Blei mit 6 oder 4 Th. Zinn) in geschmolzenem Zustande erhalten wird. Das Oel tritt mit ungefähr 300° aus dem Metallbade aus und gelangt in den Thurm *C*, in welchem die Zersetzung vor sich geht. Dieser Thurm ist aus Blechen oder gusseisernen Platten zusammengesetzt, unter Belassung einer isolirenden Luftschicht mit Mauerwerk

umgeben und mit auf Rosten *e* liegenden gebrannten Thonkugeln u. dgl. angefüllt. Das heisse Oel wird durch das im Inneren des Thurmes aufsteigende Rohr *a* in die Höhe gedrückt und fliesst durch das nach der Mitte des Thurmes und nach unten umgebogene Ende dieses Rohres auf einen Vertheiler *n*. Aus diesem ergiesst sich das Oel über die Thonkugeln und fliesst an diesen herunter, kommt dabei mit dem von unten durch ein Rohr *c* in den Thurm eingeleiteten aufsteigenden überhitzten Dampfe innig in Berührung, wodurch die Zerlegung der Glyceride in freie Fettsäuren und Glycerin vor sich geht, welche Zersetzungsprodukte mit dem Dampfe durch das Abzugsrohr *d* nach einem passenden Kühler abgeführt werden. In das den überhitzten Dampf zuführende Rohr *c* ist ein Kasten *f* eingeschaltet, in welchen zwei oder mehrere oben offene und unten verschlossene Röhren *g* eingesetzt sind; von diesen ist die eine mit Blei (Schmelzpunkt 334°), die zweite mit einer Legirung von 100 Th. Blei mit 6 Th. Zinn (Schmelzpunkt 289°) und eine dritte mit Zink (Schmelzpunkt 412°) angefüllt, so dass eine Beobachtung dieser Röhren genügende Anhaltspunkte zur Abschätzung der Temperatur des in den Thurm strömenden Dampfes ergibt. Eine entsprechende Vorrichtung *h* ist in das Oelrohr *a* eingeschaltet. Der Zufluss des Oeles wird so geregelt, dass nur wenig oder kein unzersetztes Oel unten im Thurme anlangt. Das sich dort etwa sammelnde Oel wird durch das Rohr *i* abgeleitet, geht durch die Schlange *s* im Kühlgefässe *m* und läuft in einen Sammelbehälter ab. Wird mit einem bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette gearbeitet, so lässt man durch das Ausflussrohr *i* etwas Dampf mit durchtreten, oder bringt das Kühlwasser in sonst geeigneter Weise auf den erforderlichen Wärmegrad.

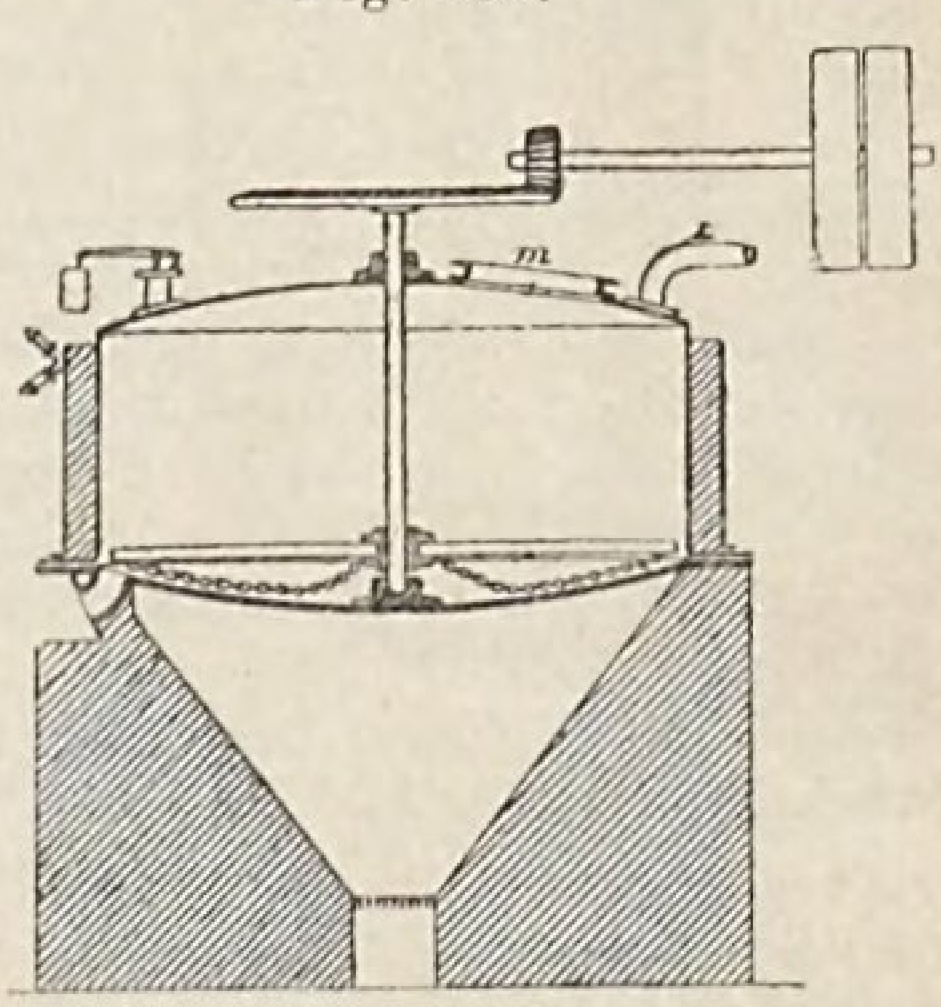
Bock's Methode der Verseifung. Seit einigen Jahren wendet man zur Verseifung der Fette das von Bock[1]) in Vorschlag gebrachte Verfahren an, welches namentlich darin besteht, dass man das Fett mit Schwefelsäure bei mässiger Temperatur und ohne Destillation behandelt. Dadurch sollen die albuminösen Häute, in denen die Fettkügelchen eingeschlossen sind, 1,0 bis 1,5 Proc. vom Gewicht des Fettes ausmachend, zerstört werden und das Fett lässt sich nun durch Kochen mit Wasser in offenen Behältern zersetzen. Nach einer Untersuchung von K. Birnbaum enthält das nach Bock's Verfahren dargestellte Fettsäuregemisch 99,53 Proc. Fettsäuren, ohne eine Spur von Glycerin. Hartl in Wien führt das Verfahren in verbesserter Form aus (J. 1882. 1072).

Radissons Verfahren. Bemerkenswerth ist die Umwandlung von Oelsäure in Palmitinsäure, von welcher nach dem gewöhnlichen Verfahren etwa 50 Proc. des verwendeten Talges erhalten werden, die aber kaum den halben Preis der festen Fettsäure hat. Die Ueberführung der Oelsäure in feste Palmitinsäure, welche früher von Cramer (J. 1876. 1095), dann von St. Cyr. Radisson in Marseilles im Grossen durchgeführt ist, gründet sich auf die schon 1841 von Varrentrapp entdeckte Einwirkung von überschüssigem Aetzkali auf Oelsäure, wobei letztere in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoff zerfällt nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{34}O_2 + 2KOH = C_{16}H_{31}KO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2.$$

Die Ausführung der Reaction im Grossen geschieht in gusseisernen Cylindern mit Deckeln von Eisenblech von etwa 3 Meter Durchmesser (Fig. 367). In diese werden ungefähr 1,5 Tonnen Oelsäure und 2,5 Tonnen Kalilauge von 43° B. gepumpt und durch eine Feuerung erhitzt, welche hinreichend weit entfernt ist, um ein Ueberhitzen zu vermeiden. Der Anfangs entwickelte Dampf entweicht durch ein Mannloch *m* im Deckel. Wenn die Seife trocken wird, schliesst man das Mannloch und leitet die entweichenden Gase durch Rohre *z* nach einem Condensationsthurm und sodann in einen Gasbehälter. Die Temperatur der Masse wird langsam auf (608° F.) 320° gesteigert. Ein Rührwerk hält die Masse in beständiger Bewegung. Bei (554° F.) 290° beginnt die Wasserstoffentwickelung, nachdem die Seife geschmolzen ist; wenn die Temperatur von 320° erreicht ist, nehmen die ent-

Fig. 367.



1) J. 1872. 835; 1873. 871; 1874. 967; 1875. 1047.

weichenden Gase einen eigenthümlichen Geruch an. Alsdann muss die Operation plötzlich beendigt werden, da sonst Zersetzung eintreten würde. Es werden daher Dampf und Wasser in den Cylinder eingeführt und zugleich eine Klappe am Boden desselben geöffnet, durch welche das Kaliumpalmitat in einen offenen Wasserbehälter fällt, wo es mit einer gewissen Menge Wasser durch Dampf gekocht wird. Der Inhalt des Behälters sondert sich beim Absetzen in zwei Schichten, eine obere von neutralem Kaliumpalmitat und eine untere von Kalilauge von etwa 18° B. Das Kaliumpalmitat wird in einem anderen Gefäss durch Schwefelsäure zersetzt, wobei eine hellbraune Palmitinsäure erhalten wird, die beim Erkalten in grossen Tafeln krystallisirt. Nach der Destillation ist sie vollkommen weiss, brennt mit heller, rauchfreier Flamme und kann der besten Stearinsäure an die Seite gestellt werden. Mit gewöhnlicher Stearinsäure gemischt, hebt sie das Bestreben derselben zu krystallisiren, auf und gibt ihr eine Durchscheinendheit, welche von den Kerzenfabrikanten sehr geschätzt wird. Man hat auch versucht, das Kaliumpalmitat durch Kochen mit Kalkmilch zu zersetzen, um das Kali zu regeneriren. Indess muss man hierbei in so verdünnter Lösung arbeiten, dass die erhaltene Lauge nur 6° B. zeigt und die Kosten ihrer Concentration auf 43° B. nicht unerheblich sind.

Es lassen sich durch diesen Process Oelsäuren der verschiedensten Herkunft in feste Säuren verwandeln, mit Ausnahme der aus Stutenfett und aus Wollschweiss stammenden. Die grösste Ausbeute lieferte Oelsäure, die nach Bock's Verfahren dargestellt war, nämlich 94 bis 95 Proc. Palmitinsäure. Die Kosten der Umwandlung betragen in Marseilles für 100 Kilogrm. weisse Palmitinsäure 31,15 Frcs.

Die Ersetzung des Kalis durch Natron bei diesem Process bot Anfangs grosse Schwierigkeiten, weil das ölsaure Natron verhältnissmässig schwer schmelzbar und ein schlechter Wärmeleiter ist, so dass eine gleichmässige Temperatur des geschmolzenen Salzes auch bei Anwendung eines Rührwerks nicht zu erzielen war. Radisson hat jedoch gefunden, dass dieser Uebelstand beseitigt wird, wenn man dem Gemisch von Natronlauge und Oelsäure eine gewisse Menge Paraffin zusetzt. Das Paraffin bewirkt eine vollständige Verflüssigung der Masse und verhindert eine Erhitzung des Natriumpalmitats über seine Zersetzungstemperatur, da sein Siedepunkt niedriger als diese liegt. Die kleine Menge von Paraffin, welche sich während der Operation verflüchtigt, wird in einem Condensator aufgefangen. Der entweichende Wasserstoff ist so reich an Kohlenwasserstoffen, dass er ein gutes Leuchtgas bildet. Nach Beendigung der Reaction wird die Masse, wie gewöhnlich, mit Wasser behandelt und trennt sich dann in drei Schichten, von denen die oberste Paraffin, die mittlere Natriumpalmitat und die untere Natronlauge ist, mit einem Gehalt an Natriumacetat. Das Paraffin und die Natronlauge werden für die folgenden Operationen benutzt, das Natriumpalmitat wird durch Schwefelsäure zersetzt. Die Umwandlung der Oelsäure ist eine so vollständige, dass der Verlust nicht mehr als 1 Proc. betragen soll (J. 1883. 1250; 1884. 1185).

Glycerin. Das Glycerin $C_3H_8O_3$ (als dreiwerthiger Alkohol oder $C_3H_5(OH)_3$) findet sich in Form von neutralen Estern (Triglyceriden) der festen und flüssigen Fettsäuren in den meisten Fetten in der Menge von 8 bis 9 Proc. und lässt sich daraus durch Behandeln mit Basen (Kalium-, Natrium-, Calcium-, Baryum-, Bleihydrat) oder mit Säuren (Schwefelsäure) und gewissen Chlormetallen (Chlorzink), endlich durch überhitzten Wasserdampf oder durch erhitztes Wasser (ohne Dampfbildung) abscheiden. Das Glycerin bildet sich ferner bei der Alkoholgährung. Das Glycerin (Oelsüss) wurde von Scheele im J. 1779 bei Gelegenheit der Bereitung des Bleipflasters in der Apotheke zu Köping in Schweden entdeckt, von Seiten der Gewerbthätigkeit fand es erst Beachtung, als es durch Einführung der Stearinkerzenfabrikation und durch Verarbeitung der Unterlaugen der Seifenfabrikation massenhaft auftrat.

Bei der Darstellung im Grossen handelt es sich meist nur um Concentration und Reinigung des bei der Gewinnung der Stearinsäure aus Fetten (Talg, Palmöl) abgeschiedenen Glycerins. Wird zur Darstellung der Stearinsäure die Verseifungmethode mit Kalk unter Hochdruck benutzt, so bleibt es nach Abscheidung der unlöslichen Kalkseife in Wasser gelöst; diese Lösung hat eine Dichte von 5 bis 6° B. und führt den Namen Glycerinwasser. In solchen Fabriken, in welchen man die Zersetzung der Fette durch überhitzten Wasserdampf bewerkstelligt, erhält man die Fettsäure sowohl, als auch das Glycerin als Destillationsprodukt und letzteres daher völlig rein; nur darf hierbei eine Temperatur von 310° nicht überschritten werden, weil ein Theil des Glycerins sich sonst unter Bildung von Acroleïndämpfen zersetzen würde. Der Siedepunkt des Glycerins ist bei 290°. Der Umstand, dass die bei der Verseifung der Fette

mit Schwefelsäure sich bildende Glycerin-Schwefelsäure in ihrer wässerigen Lösung beim Verdunsten leicht in Glycerin und Schwefelsäure zerfällt, lässt sich gleichfalls zur Glycerindarstellung benutzen.

Man verdünnt auf etwa 10° B., neutralisirt, falls noch freie Schwefelsäure vorhanden ist, mit Kalk und entfärbt durch Kochen mit Knochenkohle, wodurch auch die Fettreste und Kalk wenigstens theilweise fortgenommen werden. Das entfärbte, aber noch sehr verdünnte Glycerin lässt sich in offenen Gefässen nicht auf die übliche Concentration bringen, ohne sich wieder zu färben; man lässt es daher in einem Vacuumkessel überfliessen, in dem es bei Luftabschluss eingekocht wird. Trotzdem ist häufig ein nochmaliges Erhitzen mit Knochenkohle und Filtriren nöthig. Dynamitfabriken verlangen chlorfreies Glycerin; für ihren Zweck fällt man mit salpetersaurem Silber, darauf vertrauend, dass wohl Niemand die salpetersauren Salze im raffinirten Glycerin suchen werde. Jedenfalls wird dann wieder eine Behandlung mit Schwefelwasserstoff nöthig, was alles nicht sonderlich zur Verbesserung des Glycerins beiträgt. So bildet das raffinirte Glycerin, auch wenn es farblos und geruchlos ist, doch stets einen einigermaassen bedenklichen Handelsartikel. — Die Destillation des Glycerins behufs seiner Reinigung, wie sie von G. F. Wilson und G. Payne 1855 angegeben wurde, bildet einen grossen Fortschritt in der Glycerinfabrikation. Das gleichzeitig mit fetten Säuren überdestillirte Glycerin ist ebenso wie das nach anderen Verfahren gewonnene, unrein; man muss das Glycerin, nachdem es ganz oder fast ganz von den Fettsäuren getrennt ist, für sich bei Luftabschluss mit überhitztem Wasserdampf destilliren, wobei der Dampf auch zum Austreiben der leichter flüchtigen Verunreinigungen dient. Hierzu leitet man durch Glycerin, welches bei möglichst niedriger Temperatur auf 1,15 Vol.-Gewicht eingedampft ist, mehrere Stunden einen Dampfstrom von 100 bis 110° mit Hülfe eines durchlöcherten Rohres, bis die übergehenden Produkte aufhören, sauer zu reagiren. Man erhitzt dann unter fortdauerndem Einleiten von überhitztem Dampfe das Glycerin auf 170 bis 180°, jedenfalls nicht über 200°, wobei es mit dem Dampf übergeht. Es kann nöthigenfalls in gleicher Weise rectificirt werden. Das Patent lässt den wichtigen Umstand unerwähnt, welcher der Destillation des Glycerins erst ihren vollen Werth verleiht, nämlich den, dass sich das Glycerin durch fraktionirte Abkühlung der Dämpfe in einer für alle Handelszwecke genügenden Vollständigkeit vom gleichzeitig mit übergegangenen Wasser trennen lässt. In der That erhält man bei der Destillation mit erhitztem Dampf nicht eine wässerige Glycerinlösung, sondern indem man die Dämpfe in eine Reihe von Condensatoren leitet, die mit schlechten Wärmeleitern umgeben sind, im ersteren Condensator fast wasserfreies Glycerin, in dem folgenden Wasser, welches wenig Glycerin enthält, und endlich fast glycerinfreies, kaum süss schmeckendes Wasser. Diese Flüssigkeiten werden zum Verdünnen des zum Raffiniren bestimmten Glycerins verwendet. Reines Glycerin hat ein spec. Gew. von 1,2653; es fängt, auf 150° erhitzt, Feuer und verbrennt mit blauer, nicht leuchtender Flamme, mit einem Baumwolldocht lässt sich das Glycerin ebenfalls verbrennen (vgl. J. 1884. 1192). Dass concentrirtes Glycerin bei niederer Temperatur krystallisirt, wurde von Scheurer in Hannover beobachtet.

Unter den vielfachen Anwendungen, welche das Glycerin bis jetzt gefunden hat, seien im Folgenden einige der wichtigeren angeführt: Das Glycerin wird benutzt, um den Thon für das Modelliren im gehörig feuchten Zustande zu erhalten. Es eignet sich ferner zur Aufbewahrung solcher Nahrungsmittel, welche im feuchten Zustande erhalten werden sollen, so z. B. des Senfes, der mit Glycerin versetzt nicht mehr austrocknet. Besonders ist die Anwendung des Glycerins für den Schnupftabak zu empfehlen. Auch zum Conserviren von Früchten findet es Anwendung. In der Liqueur-, Punschessenz- und Limonadenfabrikation findet es zum Versüssen in grosser Menge Verwendung, ferner (unter dem Namen Saccharin) als Zusatz zu Wein, Essig und Bier — man nennt dieses Scheelisiren. In neuerer Zeit findet die Extraction des Hopfens durch Glycerin Anwendung. Glycerin ist auch zum Schmieren von Maschinenbestandtheilen, besonders bei Uhren und Chronometern verwendbar, da es an der Luft keine Veränderung erleidet, bei niederer Temperatur nicht erstarrt und das Messing und ähnliche Kupferlegirungen nicht angreift. Zur Fabrikation von Copirtinte ist es gleichfalls vorgeschlagen worden. Seiner Eigenschaften wegen, die Haut weich und schlüpfrig zu erhalten, findet es als Cosmeticum, z. B. als Glycerinessig, Glycerinseife, zur Pflege des Haares und dergl. ausgedehnte Anwendung. Das Glycerin löst mit Leuchtigkeit die Theerfarbstoffe (Anilinblau, Cyanin, Anilinviolett), eben so auch das Alizarin auf. Nicht unwichtig ist die Glycerinschlichte (aus 5 Th. Dextrin, 12 Th. Glycerin, 1 Th. schwefelsaurer Thonerde und 30 Th. Wasser bestehend), bei deren Anwendung die Musselinweber für ihre Arbeit nicht mehr wie bisher auf die feuchten, der Gesundheit nachtheiligen Keller- und Erdgeschosse angewiesen sind, sondern dieselben in hellen, trocknen und gut gelüfteten Räumen der oberen Stockwerke der Häuser verrichten können. Man beobachtete, das schwach lohgar gegerbte Treibriemen, wenn sie etwa 24 Stunden in Glycerin verweilt haben, nicht mehr dem Brechen unterworfen sind. — Die Gasuhren versagen im Winter oft den Dienst, indem das Wasser in denselben gefriert. Ebenso verdunstet dasselbe sehr rasch in der wärmeren

Jahreszeit. Eine Lösung von Glycerin hat beide Uebelstände nicht. — Eine Mischung von Glycerin und Leim dient als Material zur Herstellung der Buchdruckerwalzen und der Hektographenmasse. Erwähnenswerth ist die Anwendung des Glycerins zur Erzeugung von künstlichem Senföl (Schwefelcyanallyl). Durch die Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin bildet sich Jodallyl, welches in weingeistiger Lösung mit Schwefelcyankalium zusammengebracht und destillirt, Senföl liefert. Gegen Brandwunden wird das Glycerin mit Erfolg angewendet. Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wird das Glycerin ätherificirt und in das zur Fabrikation von Dynamit und ähnlichen Sprengpräparaten in grosser Menge verwendete Nitroglycerin übergeführt. Mit fein gemahlener Bleiglätte gibt concentrirtes Glycerin einen schnell erhärtenden Kitt (Glycerinkitt) für Gefässe mit flüchtigen Stoffen (Petroleum, Benzol, ätherische Oele). Glycerin löst Arsenigsäure in grösserer Menge; die Lösung, das Arsen-Glycerin, findet in dem Blaudruck der Kattune Anwendung.

Die Produktion an Glycerin betrug in Europa 1879 annähernd 12 000 Tonnen.

Darstellung der Kerzen.

B. Darstellung der Kerzen. Ein sehr wichtiger Theil einer Stearinkerze, wie einer Kerze überhaupt, ist der Docht, in dessen engen Zwischenräumen das durch die Wärme der Flamme geschmolzene Leuchtmaterial in dem Grade aufgesaugt wird, als es die Flamme verbraucht. Der Docht muss mithin aus porösen Substanzen bestehen und ausserdem muss er auch — wenigstens bei Kerzen, nicht immer bei Lampen — verbrennlich sein.

In Bezug auf die gute Beschaffenheit der Dochte ist es wesentlich, dass sie aus gleichförmig dickem und rein gesponnenem Garn bestehen, damit der Docht selbst überall gleich dick sei und keine nicht eingesponnenen Fäden (sogenannte Räuber oder Neider) von ihm abstehen. Je reiner und gleichförmiger die Dochte in ihrer ganzen Länge sind, desto gleichmässiger geht in Folge der gleichförmigen Capillarwirkung, genügende Reinheit des Leuchtmaterials vorausgesetzt, das Emporsteigen der Fettsubstanz, mithin auch ein gleichförmiges Verbrennen der Länge nach vor sich. Früher und gegenwärtig auch noch häufig bei Talg- und Wachskerzen war der Docht gedreht, d. h. die einzelnen Baumwollfäden lagen, eine steile Schraubenlinie beschreibend, neben einander. Cambacérès empfahl in der Absicht, das zeitweilige Abschneiden oder lästige Putzen der Flamme zu vermeiden, die Einführung der geflochtenen Dochte, wodurch der Kerze der Beistand der Lichtscheere entbehrlich wird. Unter dem Einflusse der Spannung, in welcher sich die einzelnen Baumwollfäden des zopfartig, gewöhnlich nur dreischnürig geflochtenen Dochtes befinden, erleidet das aus der Kerzenmasse hervorragende Ende desselben eine Krümmung, welche seine Spitze stets ausserhalb der Flamme hält und ihr gestattet, in der frei umspielenden Luft schnell zu verglimmen. — Milly empfahl (1830), Borsäure und Phosphorsäure, welche mit den Aschenbestandtheilen des Dochtes zu einer Glasmasse zusammentraten und am Ende des Dochtes eine schwere Glasperle bildeten, wovon sich der Docht dergestalt bog, dass er ausserhalb der Flamme endete und verbrannte. In den französischen Fabriken taucht man die Dochte drei Stunden lang in eine Lösung von 1 Kilogrm. Borsäure und 50 Liter Wasser, ringt sie dann kräftig aus und trocknet sie. Payen empfiehlt als Dochtbeize eine mit 0,3 bis 0,5 Proc. Schwefelsäure versetzte Lösung von 5 bis 8 Grm. Borsäure in 1 Liter Wasser. In einigen österreichischen Stearinkerzenfabriken wendet man das phosphorsaure Ammoniak an. Bolley endlich macht auf eine Salmiaklösung von 2 bis 3° B. als auf eine einfache und wohlfeile Dochtbeize aufmerksam.

Giessen der Kerzen.

Das Giessen der Kerzen. Die Fettsäurebrote erscheinen, so wie sie aus der Warmpresse hervorgehen, als weisse durchscheinende und ziemlich harte Kuchen, sind jedoch noch nicht rein genug, um als Kerzenmaterial Anwendung finden zu können; ihre Ränder, die der Einwirkung der Presse sich entzogen, sind zuweilen noch ölsäurehaltig, weich und gelblich gefärbt, und ihre Oberfläche nicht selten durch Eisenoxyd und durch Haare der Presssäcke verunreinigt.

Um die Brote zu reinigen, entfernt man zunächst die Ränder und schabt die beschmutzte Oberfläche ab; die Abfälle werden nochmals auf die Warmpresse gebracht. Hierauf werden die weissen Kuchen in mit Bleiblech ausgefütterten Bottichen mit Schwefelsäure von 3° B. zusammengebracht und darin etwa eine Stunde lang mit Dampf behandelt. Der Zweck dieser Behandlung ist nicht, wie zuweilen angegeben wird, die letzten Spuren von Calciumstearat zu zersetzen, welches gar nicht mehr vorhanden sein kann, sondern vielmehr das Eisenoxyd aufzulösen und die Fasern, von den Presssäcken herrührend, zu zerstören. Nach hinreichender Einwirkung entfernt man die Schwefelsäure und wäscht die Fettsäure mit siedendem Wasser aus, bis die letzten Spuren von Schwefelsäure entfernt sind. Hierauf setzt man zu der geschmolzenen Fett-

säure eine gewisse Menge Eiweiss, rührt gut um und erhitzt bis zum Sieden. Beim Coaguliren hüllt das Eiweiss alle Unreinigkeiten ein und setzt sich mit ihnen am Boden des Bottichs ab. Die grosse Neigung der Stearinsäure zu krystallisiren und zwar in grossen Krystallblättern, wenn das Erkalten der geschmolzenen Säure langsam geschieht, war im Anfange der Einführung der Stearinkerzenfabrikation ein grosser Missstand. Man erhielt beim Giessen ungleichartig durchsichtige Kerzen, welche leicht brachen. Ein Zusatz von Arsenigsäure gab allerdings sehr viel gleichmässiger aussehende minder krystallinische Kerzen, allein dieser Zusatz, obgleich derselbe nur in geringer Menge gemacht wurde, musste sehr bald auf dem Continente dem Verbote der Behörden, in England dem verdammenden Urtheile der öffentlichen Meinung verfallen. Die Mittel, welche man gegenwärtig anwendet, erfüllen ihren Zweck eben so gut, man setzt nämlich der geschmolzenen Stearinsäure 2 bis 6 Proc. weisses Wachs zu, oder noch gewöhnlicher, man lässt die geschmolzene Säure unter Umrühren bis nahe zu ihrem Erstarrungspunkt erkalten, ehe man sie in die fast bis auf den Schmelzpunkt der Säure erhitzte Form eingiesst. Durch das Abkühlen und Umrühren wird eine Art flüssigen Fettbreies erhalten, der nicht mehr krystallisirt. Seitdem es gebräuchlich ist, die geschmolzene Stearinsäure mit Paraffin (bis zu 20 Proc.) zu versetzen, ist von einer Neigung der Fettmasse zu krystallisiren, keine Rede mehr.

Die Kerzenformen bestehen meist aus 2 Th. Zinn auf 1 Th. Blei; sie sind enge, etwas conische Röhren, welche inwendig sehr glatt sein müssen, um den Kerzen eben diese Glätte mitzutheilen. In die Axe derselben wird der Docht eingezogen, welcher einerseits in einem kleinen Loche am untern Ende, andererseits an einem auf das obere weite Ende gesetzten Trichter befestigt ist. Durch diesen Trichter wird zugleich die geschmolzene Fettsubstanz gegossen. Die in älteren Fabriken übliche Form besteht, wie Fig. 368 zeigt, aus zwei Theilen, dem Cylinder und dem Talgtrichter; mit dem Drahthaken wird der Docht durchgezogen. Man verwendet gewöhnlich eine gemeinsame Kapsel (Trichter) für 30 Formen. Ein grosser Blechkasten, in welchem sich die Formen befinden, steht in einem zweiten, welcher durch Wasserdampf erwärmt wird. Sobald die Kerzenformen bis auf 45° erwärmt sind, hebt man den Kasten heraus und füllt die Formen mit der geschmolzenen Stearinsäure. Nach der Füllung überlässt man die Formen sich selbst, bis die Kerzen erkaltet sind und herausgenommen werden können.

Fig. 368.

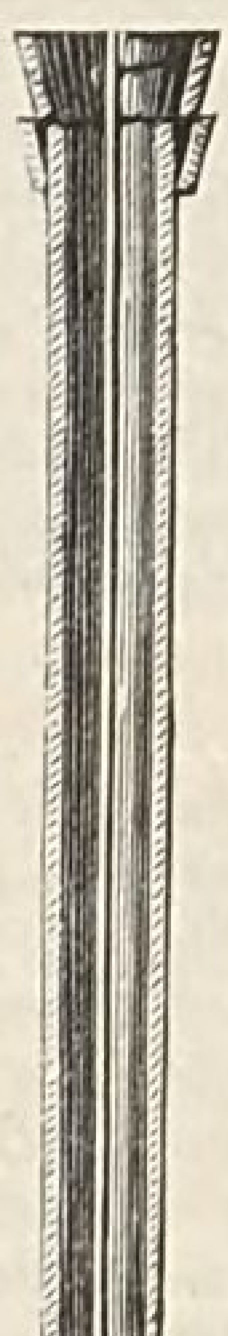
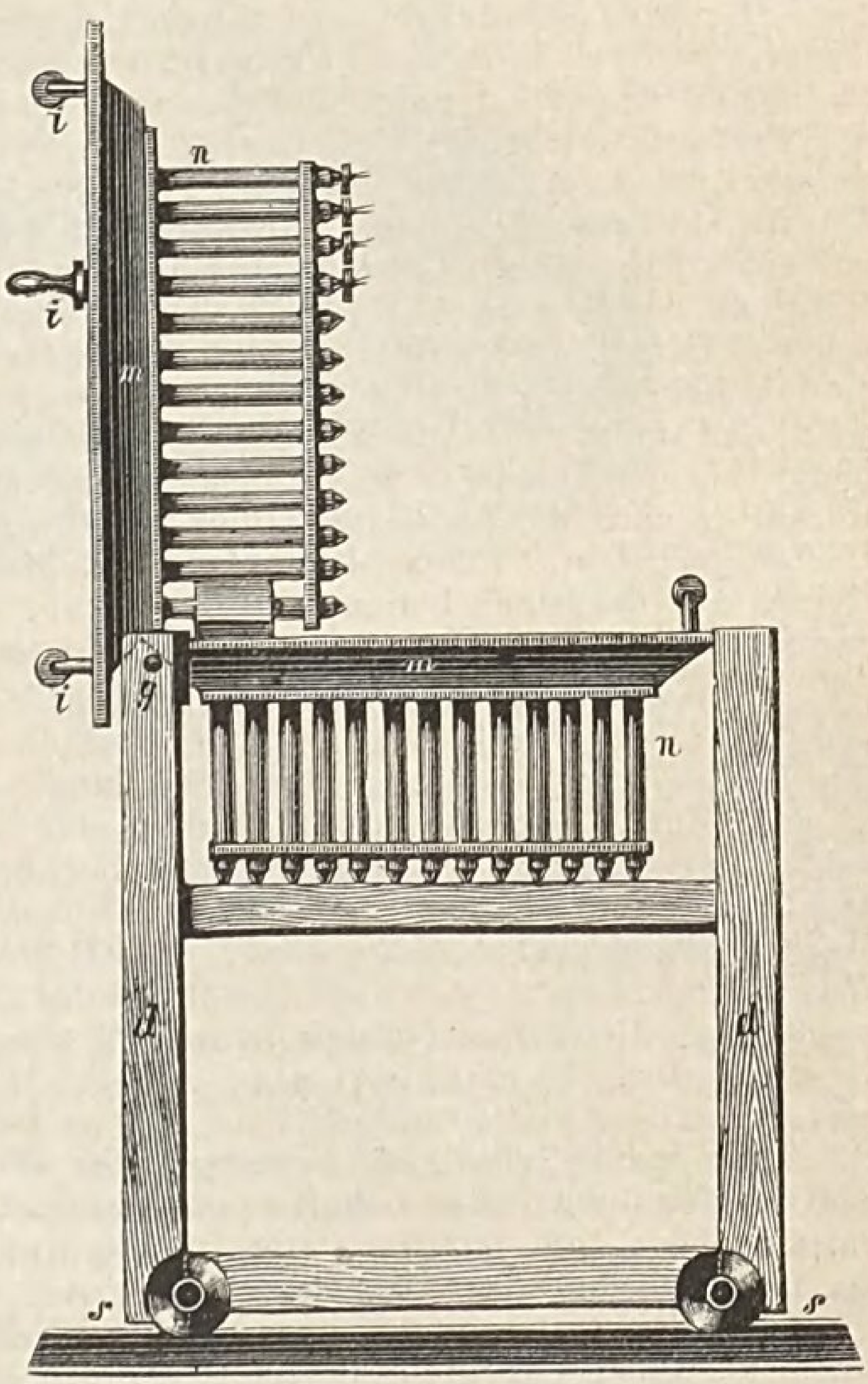


Fig. 369.



In der Fabrik von Jaillon, Moinier u. Co. zu La Villette (Paris) werden nach R. Wagner die Giessformen bis auf 50° erwärmt. Es geschieht dies in einem besonderen Raume, in welchem eiserne Röhren liegen, durch welche gebrauchter Wasserdampf und warmes Condensationswasser circuliren. Die Aufstellung der Giessformen ergibt sich aus Fig. 369. Auf einem Holzgestell *d*, welches mit Rädern versehen ist und auf einer kleinen Eisenbahn *f* hin- und hergeschoben werden kann, befinden sich drei Abtheilungen von Giessformen neben einander. Jede Giessform besteht aus dem Eingusskasten *m* von 4,5 Centimeter Höhe, die Stelle eines Trichters versehend, und aus drei Reihen Formen *n*, von denen jede 13 enthält; die Formen sind an den Boden des Eingusskastens festgeschraubt. Eine jede der drei Abtheilungen

der Formen lässt sich um eine Axe *g* drehen und dadurch auf die Seite stellen, wobei man die Handhabe *i* benutzt. In der Zeichnung ist das mit einer der Abtheilungen angedeutet. Die mit Borsäurelösung getränkten Dochte bringt man nach raschem Abtropfen in einen Trockenraum, in welchem man sie bis zum Einziehen in die Formen, zu welchem Behufe man sie vorher auf Spulen aufwickelt, verweilen lässt. Sind die Dochte eingezogen und die Giessformen bis auf 50° vorgewärmt, so wird die auf 40° erkaltete und gerührte Stearinsäure mit Hülfe eines mit Ausguss versehenen Blecheimers in die Kästen *m* eingegossen, bis die Formen gefüllt sind und noch Stearinsäure in den Kästen bleibt. Letzteres hat zum Zweck, der Bildung von hohlen Räumen in den Kerzen vorzubeugen. Sofort nach dem Eingiessen der Stearinsäure werden Handhaben aus gebogenen Weissblechstreifen in die noch weiche Fettsäure eingesetzt, welche beim Festwerden der Stearinsäure von derselben festgehalten werden, so dass man mittels derselben den Giesstopf nebst den daran sitzenden Stearinkerzen herausnehmen kann. Das Herausnehmen erleichtert man sich dadurch, dass man sofort nach dem Einziehen der Stearinsäure in die Kästen, in die Fettsubstanz zwischen den Handhaben Blechstücke senkrecht einsetzt und dadurch den Giesskopf in mehrere Abtheilungen theilt. Zuletzt schneidet man die Kerzen am Grunde dicht an den Ringen, welche das eine Dochtende hielten, ab, und trennt sie auf diese Weise von dem Giesskopfe.

Diese Giesseinrichtungen erfordern viel Handarbeit. Es verdienen daher diejenigen Einrichtungen die grösste Beachtung, welche es sich zur Aufgabe machen, auch in dem Giessen der Stearinkerzen einen ununterbrochenen Betrieb dadurch einzuführen, dass die aufgespulten Dochtschnüre durch die Formen gezogen und erst nach erfolgtem Gusse der Kerze und nachdem die Kerze aus der Form genommen wurde, abgeschnitten werden. Eine der ersten Einrichtungen dieser Art ist von Morgan in Manchester construirt und auf Price's Belmont Works, Vauxhall in London eingeführt worden. Nach G. Kendall werden die zum Giessen der Kerzen dienenden Formen, welche, weil die Kerzen eine gewisse Zeit zum Abkühlen in Anspruch nehmen, in grosser Anzahl vorhanden sein müssen, auf Schlitten gebracht, in solcher Art, dass jeder Schlitten eine Anzahl Formen aufnimmt. Diese Schlitten kommen auf Wagen und werden mittels derselben auf einer Eisenbahn nach den verschiedenen Stellen hingefahren, wo sie zum Behufe der Anfertigung der Kerzen nöthig sind. Ein Wagen führt die Schlitten nebst den mit Dochten versehenen Formen in den Wärmofen, in welchem die Formen vorgewärmt werden, bringt sie dann zu dem Behälter, welcher die zum Giessen dienende Stearinsäure enthält, wo der Guss vollzogen wird, und schiebt sie endlich auf ein unbesetztes Geleis, auf welchem der Wagen so lange stehen bleibt, bis die Kerzen in den Formen genügend abgekühlt sind, um gezogen werden zu können, worauf er nach der Stelle hingeführt wird, wo das Ziehen der Kerzen und das Einziehen neuer Dochte geschieht. Indem die in den auf einem Schlitten ausgestellten Formen befindlichen Kerzen aus denselben herausgezogen werden, werden die Dochte zugleich von unten her nach und für den nächsten Guss in die Formen eingezogen.

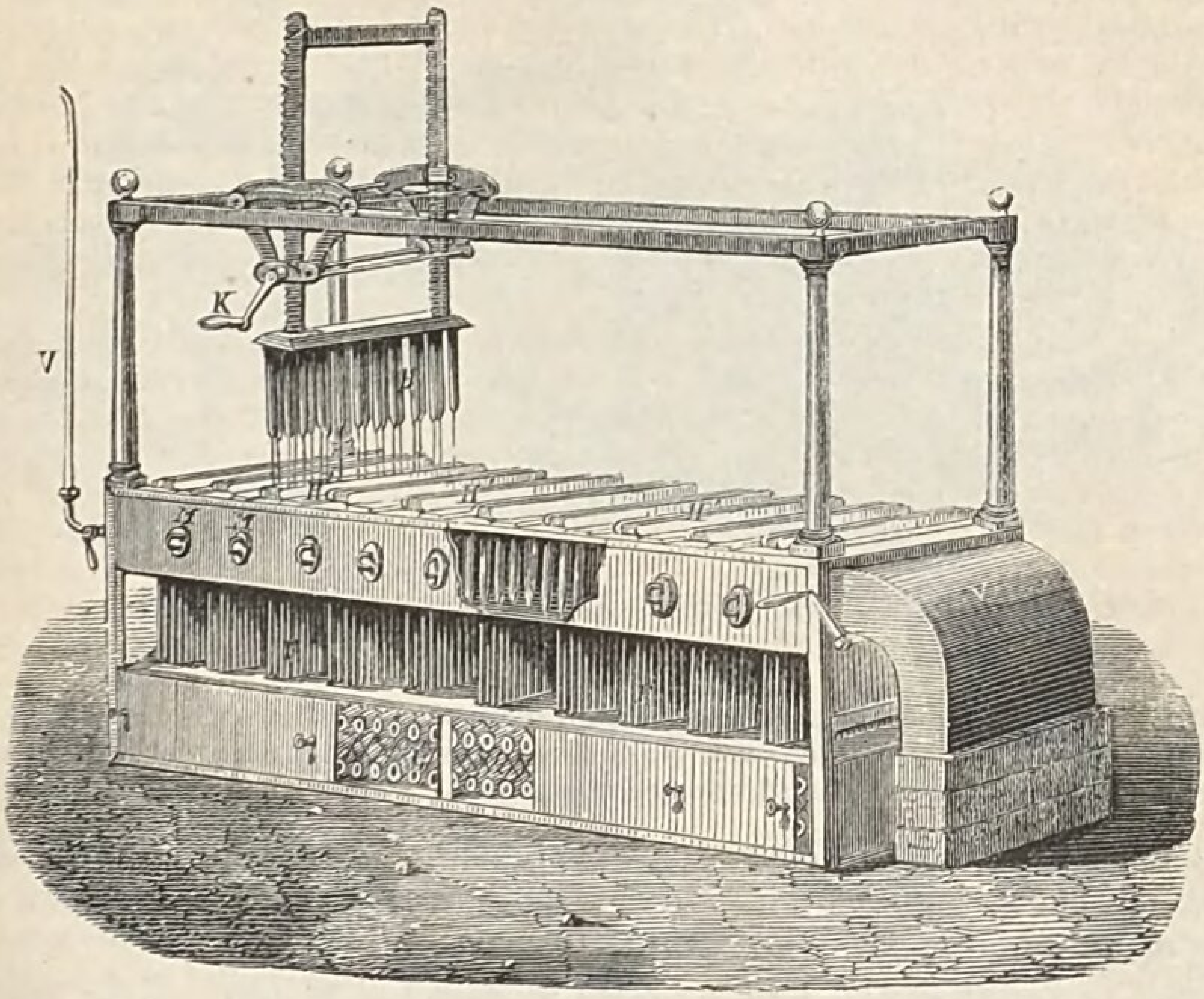
Eine wesentliche Verbesserung der Kendall'schen Giesseinrichtung ist der Giessapparat von Cahouet, der in allen grossen Fabriken von Paris und der Umgegend eingeführt wurde. Der Giessapparat besteht aus 10 Abtheilungen *H'* (Fig. 370), von denen eine jede 16 Giessformen enthält; sämmtliche Abtheilungen sind in einen Kasten aus Schwarzblech eingeschlossen, unterhalb dessen sich ein zweiter Kasten befindet, welcher die horizontal liegenden Spulen *B* mit den Dochtschnüren enthält. Jeder Spule entspricht eine Giessform, so dass der Docht ununterbrochen abgewickelt werden kann. Mit Hülfe der gezahnten Stange *K*, welche durch einen Wagen fortbewegt werden kann, geschieht das Ziehen der vollendeten Kerzen. Vor dem Giessen werden die Giessformen mittels heissen Wasserdampfes erwärmt, welcher durch das Rohr *V* zugeführt wird, hierauf giesst man, wobei jede Abtheilung mit kleinen in der Mitte mit Kerben versehenen Blechplatten bedeckt wird, mittels deren der Docht etwas eingeklemmt wird, so dass er etwas angespannt, aber nicht so festgehalten wird, dass er nicht dem Zuge nach oben nachgeben und von den Spulen abgewickelt werden könnte. Sofort nach dem Guss wird die Dampfzufuhr unterbrochen, dann mit Hülfe eines Gebläses und des Kanals *V* kalte Luft zugeführt, wodurch die Formen in kürzester Zeit abgekühlt werden und die Kerzen erstarren. Nach dem Erkalten wird die Ziehvorrichtung *K* über die betreffende Abtheilung gefahren und das Ziehen vorgenommen, welches dadurch erleichtert wird, dass man während des Giessens eine dünne eiserne Stange, welche nach unten mit Blechkammern versehen ist, in die Fettmasse brachte, welche erstarrt fest daran haftet. Wird nun die eiserne Stange mit der Zahnstange *K* in Verbindung gebracht und letztere nach aufwärts bewegt, so findet das Ziehen der Kerzen statt, und zugleich auch das Nachziehen von neuem Dochte in die Form. Die kupfernen Kapseln *M* sollen dem Apparat kalte Luft zuführen, falls die Formen durch den überhitzten Dampf zu stark erwärmt worden wären.

Die Kerzengiessmaschine von Royau liefert mit jedem Guss 120 Kerzen (J. 1882. 1075).

Bleichen und Poliren der Kerzen.

Die soweit fertigen Stearinkerzen werden nun, ehe man zum Beschneiden und Poliren derselben schreitet, in einigen Fabriken gebleicht und zu dem Ende der freien Luft, d. h. dem abwechselnden Einflusse der Sonnenstrahlen und des Thaues ausgesetzt. Dem Bleichplane werden sie mittels eines endlosen Tuches zugeführt. Man legt sie hierbei auf eine gereinigte Tafel, von welcher das endlose Tuch sie aufnimmt. Dieses Tuch ist mit abgerundeten Querstäben besetzt, durch welche die Aufnahme der

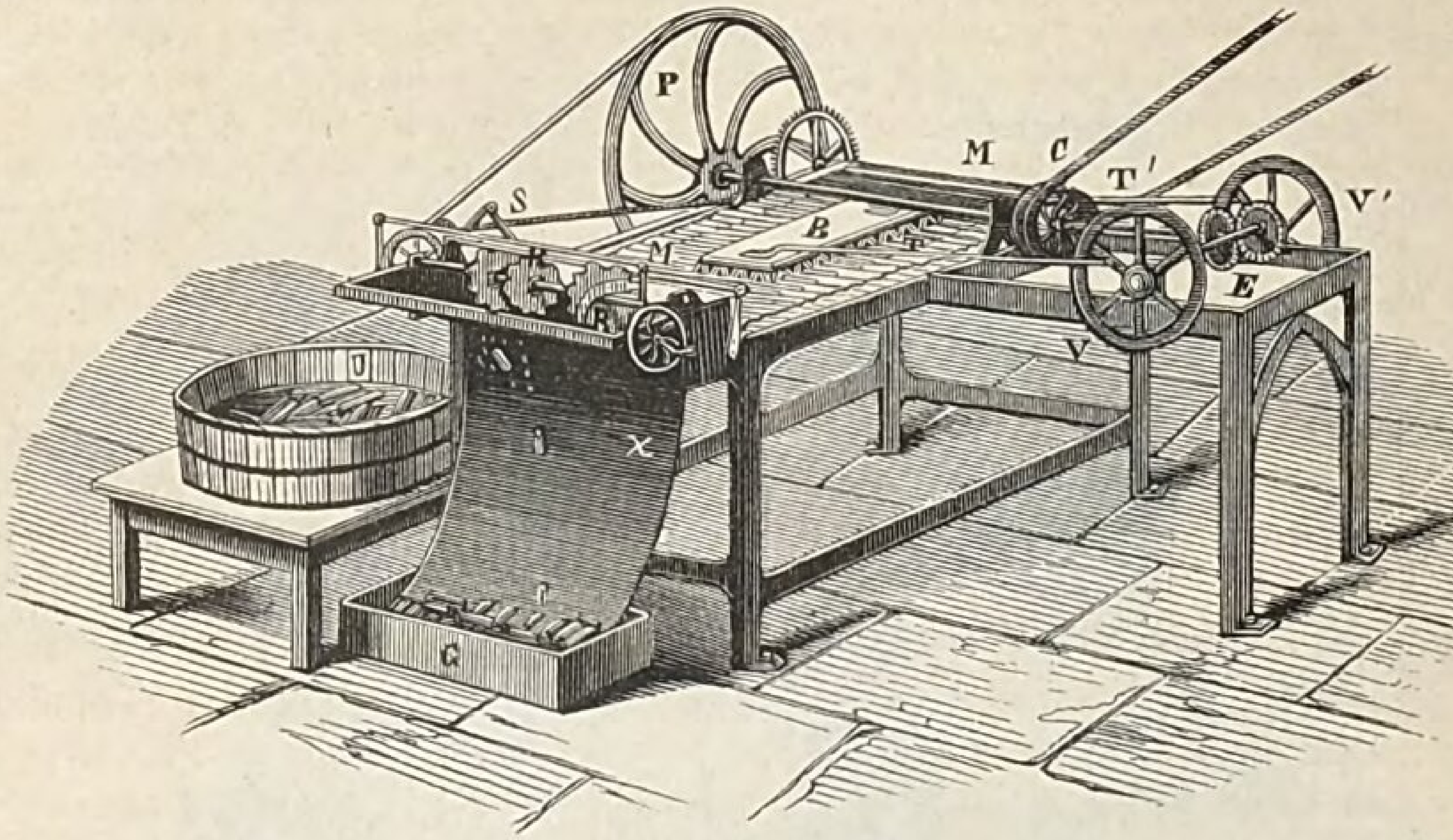
Fig. 370.



Kerzen vermittelt wird. Zum Aussetzen der Kerzen an die Luft dient ein tischartiges Gestell, welches statt der Tischplatten zwei Gewebe von Bleidraht enthält. Jedes dieser Gewebe bildet eine horizontale Fläche und beide sind reichlich eine halbe Kerzenhöhe von einander entfernt. Die Maschen des oberen Gewebes sind so weit, dass durch jede Masche eine Kerze hindurch gesteckt werden kann. Die Maschen des unteren Gewebes dagegen sind kleiner. Die Kerzen werden nun Stück für Stück, und mit ihrer Spitze nach oben, durch die Maschen des oberen Gewebes hindurchgesteckt und ruhen dann, vertikal stehend, mit ihren Fussenden auf dem unteren Gewebe. In dieser Lage bleiben sie je nach der Jahreszeit kürzere oder längere Zeit der Luft ausgesetzt. Nach dem Bleichen werden die Kerzen beschnitten und polirt. Diese Arbeiten führt man aus entweder durch Handarbeit oder auf Maschinen. Unter den letzteren hat besonders die von Binet (Fig. 371 S. 912) construirte Maschine Eingang gefunden. Die zu behandelnden Kerzen kommen zunächst in einen Bottich U, welcher Seifenwasser oder eine schwache Lösung von kohlensaurem Natron enthält, darauf kommen sie in die Cannelirungen der Räder R, in welche sie mit der Hand dergestalt eingelegt werden, dass das Spitz- oder Dochtende gegen die je nach der Länge der Kerzen verstellbare Ringscheibe S anliegt. Bei der Mitnahme der eingelegten Kerzen durch die in Umlauf gesetzten cannelirten Räder begegnen die Fussenden der Kerzen einer kleinen Circularsäge, welche die Fussenden beschneidet oder stutzt. Um bei dieser Behandlung die Kerzen in den Cannelirungen zu halten und gegen Ausspringen oder Verschliessen zu sichern, sind Bügel vorhanden. An den Fussenden gestutzt, entfallen die Kerzen aus den Cannelirungen auf einen Rost aus Stäben und von hier aus, da derselbe eine geringe Neigung hat, einzeln zwischen die Stäbe eines endlosen Rostes M, welche, durch Kettenglieder verbunden, eine langsam fortschreitende Bewegung haben. Sie werden daher, zwischen den Roststäben lagernd, von derselben mitgenommen, und unterliegen nun bei dieser Mitnahme der ihre Politur beabsichtigenden Behandlung, welche einfach in dem Reiben mit den Bürsten B besteht, welche durch den Mechanismus TT'' und VV' dergestalt bewegt wird, dass das Poliren der Kerzen mit der Bürste der Länge der Kerzen nach geschieht. Die fertigen fallen polirt am

Ende des Rostes in einen Korb; die abgeschnittenen Stücke werden in dem Kasten *G* angesammelt. Statt der Bürste aus Haaren und Borsten, die durch den Druck und die Schnelligkeit, mit welcher das Hin- und Herführen ihrer Länge nach geschieht, den Glanz hervorbringt, wendet man auch wollenes Tuch, auch Polsterung, Felle u. dgl. an. Zur Erhöhung der Politur

Fig. 371.



aber auch insbesondere um eine Reinigung der Kerzen vor der Politur zu erzielen, lässt man aus einem Gefäss mit Hülfe einer Brause Wasser auf die Kerzen gelangen und zwar kurz vor der Zeit, nach welcher sie unter die Bürsten gelangen.

Talgkerzen. 2) Talgkerzen. Der gereinigte Talg ist das Material der Fabrikation der Talgkerzen (Unschlittlichte), welche in jene für die gezogenen Kerzen und für die gegossenen Kerzen zerfällt.

Die gezogenen Kerzen werden durch wiederholtes Eintauchen der Dochte in geschmolzenen Talg erzeugt. Bei dem Betriebe im Kleinen wird der Talgtrog mit geschmolzenem Talg angefüllt und die auf den Dochtspiessen angereihten Dochte werden in denselben eingetaucht. Die Dochtspiesse sind Holzstäbchen von 0,75 Meter Länge und an beiden Enden etwas zugespitzt, um die Schlingen der Dochte mit Leichtigkeit darauf schieben zu können. Je nach dem Gewicht, welches man den Kerzen geben will, versieht man die Spiesse mit 16 oder 18 Dochten in möglichst gleichmässiger Entfernung, und taucht die Dochte nun senkrecht in den Talg und zwar mit einer schnell stossenden Bewegung, damit die Dochte ihre gerade Lage behalten. Bei diesem ersten Eintauchen, welches besonders das Tränken der Dochte zum Zwecke hat, muss der geschmolzene Talg noch ziemlich heiss sein, nicht nur deshalb, weil der heisse und daher flüssigere Talg die Capillaröffnungen des Baumwolldochtes besser erfüllt, sondern auch, weil der Docht vor dem Erkalten noch Zeit gewinnt, sich durch die eigene Schwere in die gerade Linie zu richten. Nach dem ersten Ziehen werden die Spiesse auf den Rand des Talgtroges gelegt, dann einer um den andern, nachdem die etwa verrückten Dochte wieder gerichtet worden sind, in den Werkstuhl zum Abtropfen gehängt. Letzterer ist ein einfaches Holzgestelle mit den Querleisten, auf welche die Enden der Dochtspiesse aufgelegt werden. Haben alle Dochtspiesse den ersten Zug erhalten und ist der Talg im Troge so weit abgekühlt, dass der Talg am Rande bereits eine dünne Haut zeigt, so schreitet man zum zweiten Eintauchen und so fort, bis die Kerzen die gewünschte Stärke erlangt haben. Da die untere Hälfte der Kerze leichter dick wird als die obere, so hält man, um diesen Missstand wieder auszugleichen, das untere Stück in den Talgtrog, damit der überflüssige Talg wieder abschmelze. Der Talg im Talgtroge wird von Zeit zu Zeit, um ihn gleichmässig flüssig zu erhalten, mit einem Stabe umgerührt. Beim letzten Ziehen senkt man die Kerzen etwas tiefer ein, um dem obersten Theile der Kerze den sogenannten Kragen, d. h. eine konisch zulaufende Spitze zu geben. Das untere Ende der Kerze, das in eine unsymmetrische Spitze ausläuft, wird entweder durch Abschneiden oder durch Abschmelzen auf einer erhitzten, mit Abflussrinne versehenen kupferen Platte entfernt.

Die gegossenen Kerzen werden wie die Stearinkerzen durch Giessen des geschmolzenen Talges in eignen Formen erzeugt, in deren Axe der Docht ausgespannt ist. Der Talg,

der zum Giessen der Kerzen dient, ist gewöhnlich besser als der zum Ziehen angewendete; häufig ist ein Gemenge von gleichen Theilen Rinds- und Hammeltalg. Die Gussformen sind den bei der Stearinkerzenfabrikation üblichen ähnlich und werden in der genügenden Anzahl in die Löcher des Formtisches eingesteckt. Hierauf wird der an seinem obern Ende in geschmolzenen Talg eingetauchte Docht mittels der Dochtnadel eingezogen; hiernach wird er unten an der Schlinge etwas angezogen, damit er in der Axe der Form die völlige Spannung annehme. Nach diesen Vorbereitungen schreitet man zum Giessen der Kerzen. Während des Erkaltens des Talges zieht sich die Fettmasse etwas zusammen, in dessen Folge die obere Fläche der gefüllten Form etwas einsinkt; diese Höhlung wird durch Nachgiessen ausgefüllt. Sind die Formen mit Kapseln versehen, so erhält die Kerze einen Giesskopf, welcher die Dichtigkeit des Gusses befördert und das Nachfüllen überflüssig macht. Ehe der Talg in den Formen völlig erstarrt, zieht man die Dochte etwas an, um sie gerade zu richten und dadurch genau in die Mitte der Kerze zu bringen. Nachdem die erkalteten Kerzen aus den Formen genommen worden sind, werden mittels eines Messers noch die Giessköpfe abgeschnitten.

Paraffinkerzen. 3) Paraffin- und Belmontinkerzen. Unter Belmontin versteht man das aus dem Stein- oder Erdöle abgeschiedene Paraffin, während das durch trockne Destillation des Ozokerites, der Braunkohle, des Blätterschiefers, der Bogheadkohle u. s. w. gewonnene Paraffin erhält. Die Paraffinkerzen werden genau nach demselben Verfahren und mit den nämlichen Apparaten fabricirt wie die Stearinkerzen. Das in den Paraffinkerzenfabriken angewendete Material ist ein Gemenge verschiedener Paraffine (Aethane der Reihe C_nH_{2n+2}) mit verschiedenem Schmelzpunkte; Paraffin

aus Bogheadkohle schmilzt bei 45,5 bis 52° (vgl. J. 1881. 870).
„ Braunkohle „ „ 54° (im Mittel)
„ Torf „ „ 46,7°
dagegen Paraffin aus Rangoontheer schmilzt erst bei 61°
„ Ozokerit „ „ „ 56 bis 82°

In den deutschen Fabriken, in denen man mit wenigen Ausnahmen Paraffin aus Braunkohle mit einem Schmelzpunkt von 45 bis 53° verarbeitet, setzt man zur Erhöhung des Schmelzpunktes allgemein Stearinsäure zu. Die Grösse dieses Zusatzes richtet sich nach dem Schmelzpunkt des zur Verfügung gestellten Paraffins, nach der Sorte der herzustellenden Kerzen und nach der Jahreszeit. Einige Fabriken verwenden für die im Sommer zu brennenden Kerzen Paraffin von höherem Schmelzpunkt und geben einen grösseren Zusatz von Stearinsäure, während sie für die Winterkerzen die Paraffinsorten mit niedrigerem Schmelzpunkt verwenden und nur wenig Stearinsäure zusetzen. Der Zusatz der Stearinsäure beträgt 3 bis 15 Proc., während andererseits die Masse zu den Stearinkerzen häufig mit 10 bis 20 Proc. Paraffin versetzt ist, sodass thatsächlich das Material zu den Paraffin- und Stearinkerzen allgemein ein Gemisch von Paraffin und Stearin, jedoch in verschiedenen Verhältnissen ist. Ein geringer Zusatz von Stearinsäure dürfte in den meisten Paraffinkerzenfabriken geboten sein, um das Krummwerden der Kerzen im Leuchter bei längerem Stehen, welches früher häufig Veranlassung zu Klagen gegeben hat, zu verhindern. In den Fabriken Oesterreichs verwendet man meist das durch Aufarbeitung des Ozokerits gewonnene Paraffin. Die Paraffinkerzen werden nur durch Giessen, nie durch Ziehen dargestellt. Hierbei begegnet man dem Uebelstande, dass die Kerzen schwierig aus den Formen gehen und nicht leicht gleichmässig durchsichtig und frei von Sprüngen, welche von der Krystallisation des Paraffins herrühren, zu erhalten sind. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, wird das geschmolzene Paraffin bei einer Temperatur von ungefähr 60° in die Formen gegossen, welche bis zu derselben Temperatur oder besser noch etwas stärker (bis auf 70°) erwärmt sind. Die gefüllten Formen lässt man einige Minuten lang stehen und taucht sie dann in kaltes Wasser. Die dadurch bewirkte plötzliche Abkühlung des Paraffins verhindert die Krystallisation desselben und man erhält durchscheinende Kerzen, die leicht aus den Formen gehen.

Zur Darstellung schwarzer Paraffinkerzen, wie sie zuweilen bei Trauerfesten und Begräbnissen verwendet werden, erwärmt man das Paraffin fast bis zum Kochen, setzt einige Anacardiumschalen hinzu und lässt diese einige Zeit lang darin liegen. Das Paraffin löst dabei das in den Schalen enthaltene Harz auf und bekommt dadurch eine dunkelbraune Farbe, die nach Abkühlung der Masse schwarz wie Steinkohle wird. Diese schwarzen Kerzen brennen ohne Dampf und Geruch, wenn sie einen dünnen Docht haben, den überhaupt alle Paraffinkerzen haben müssen (vgl. J. 1884. 1281). Die sogenannten Apollo- oder Melanylkerzen bestehen

aus einem Gemenge von Stearin (einem Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure) mit weichem (bei 43° schmelzendem) Paraffin.

Kerzen aus Sebacinsäure. Als ein Kerzenmaterial, welches besonders dazu verwendet werden könnte, den Paraffinkerzen und Kerzen aus anderem Material einen höheren Schmelzpunkt zu ertheilen, ist die Sebacinsäure (Sebacylsäure $C_{10}H_{18}O_4$) zu nennen, welche man bei der trockenen Destillation der Oelsäure oder besser noch beim Behandeln von Ricinusöl mit höchst concentrirter Natronlauge erhält. Im letzteren Falle ist es die darin enthaltene Ricinusölsäure, welche die Sebacinsäure liefert:

$$\underset{\text{Ricinusölsäure}}{C_{18}H_{34}O_3} + 2NaOH = \underset{\text{sebacinsaures Natron}}{NaC_{10}H_{16}O_4} + \underset{\text{Octylalkohol}}{C_8H_{10}O} + H_2$$

Darnach würden 100 Th. Ricinusölsäure über 81 Th. Sebacinsäure liefern. Ohne Zweifel ist die Sebacinsäure auch in den Produkten der Destillation der durch Schwefelsäure gebildeten Fettsubstanzen enthalten, wo sie aus der Oelsäure sich gebildet hat. Der hohe Schmelzpunkt der Sebacinsäure (bei 127°) und ihre leichte Verbrennlichkeit machen sie besonders geeignet zum Versatz leicht schmelzbarer Kerzen, insbesondere der aus weichem Paraffin (bei 43° schmelzend), nicht nur um ihren Schmelzpunkt zu erhöhen, sondern auch, um ihnen Härte und ein glänzendes Ansehen zu geben. Da die Sebacinsäure ferner die Krystallisation der Stearinsäure verhindert, so kann sie zweckmässig den zu weichen und leicht krystallisirenden Produkten der Destillation der Fettsubstanzen beigemischt werden. Ein Zusatz von 1 bis 5 Proc. Sebacinsäure ertheilt diesen Produkten Wachshärte. Die gleichzeitige Bildung von Octyl- oder Caprylalkohol, der zur Lack- und Firnissfabrikation benutzt werden kann, erhöht noch die industrielle Bedeutung der Sebacinsäure.

Wachskerzen. 4) Wachskerzen. Das Wachs, dessen sich die Bienen zum Bau der Zellen und Vorrathskammern für den Honig bedienen, wird von den Arbeitsbienen unter den schuppigen Ringen, welche den unteren Hintertheil ihres Körpers bilden, in Gestalt kleiner Tröpfchen abgesondert, welche sehr bald zu kleinen Wachsschuppen erhärten. Da die Bestandtheile des Bienenwachses sich fertig gebildet in den Pflanzen finden, so ist nach Hoppe-Seyler (1871) kein Grund vorhanden zu der Annahme, dass die Bienen Wachs in ihren Körpern erzeugen, zumal keine wachssecernirende Organe in denselben nachgewiesen sind. Um das Wachs zu gewinnen, nimmt man nach dem Tödten oder Austreiben der Bienen aus dem Bienenstocke die Waben heraus, entfernt daraus den Honig durch freiwilliges Ausfliessenlassen und durch Auspressen, oder seit einiger Zeit durch Ausschleudern. Durch Ausschmelzen in heissem Wasser und langsames ruhiges Erkaltenlassen erhält man die gelben Wachsscheiben, welche in dem Handel vorkommen, nachdem die unreine Schicht abgeschabt worden ist.

Das durch Ausschmelzen der Waben erhaltene Wachs besitzt durchgängig eine mehr oder minder gelbe Farbe. Das gelbe Wachs ist bei gewöhnlicher Temperatur knetbar, wird bei niederer Temperatur spröde, hat einen körnigen Bruch, ein spec. Gewicht von 0,962 bis 0,967, schmilzt bei 61 bis 61,5° und erstarrt bei 62,5°. Der körnige Bruch des Wachses, eine Folge der in dem gelben Wachse vorhandenen Unreinigkeiten, sowie die gelbe Farbe werden durch das Bleichen entfernt. Das Wachs wird zunächst geläutert und zu dem Ende in einen verzinnten Kupferkessel, in welchem zuerst Wasser bis zum Sieden erhitzt worden ist, unter Zusatz von 0,25 Proc. Alaun oder Weinstein oder Schwefelsäure unter kräftigem Umrühren umgeschmolzen, dann lässt man absetzen. So gereinigt, wird das Wachs auf der Bändermaschine in dünne Bänder verwandelt, damit in Folge der vergrösserten Oberfläche beim Bleichprocess Luft und Licht besser einzuwirken vermögen. Die Bänder kommen auf den Bleichplan auf in Rahmen gespannte Leinwand, wo sie unter zeitweiligem Umrühren der Luft und der Einwirkung der Sonne ausgesetzt bleiben, bis keine Abnahme der Färbung mehr zu bemerken ist, worauf man, um auch den Kern zu bleichen, die Bänder umschmilzt, das Wachs nochmals bändert, die Bänder von Neuem bleicht und dieses wiederholt, bis die Bänder auch im Innern vollkommen gebleicht erscheinen. Das Bleichen nimmt je nach der Wachssorte und der Gunst der Witterungsverhältnisse eine Zeit von 20 bis 35 Tagen in Anspruch. Der Gewichtsverlust dabei macht 2 bis 10 Proc. aus. Nach dem vollständigen Bleichen wird das Wachs geschmolzen, durch ein seidenes Sieb gegeben und entweder in grössere Blöcke oder zu runden Täfelchen geformt.

Zur künstlichen Bleichung des Wachses fehlt es nicht an zahlreichen Vorschlägen, die indessen sämmtlich mehr oder weniger zu wünschen übrig lassen. Die Anwendung des Chlors und des Chlorkalkes zum Wachsbleichen hat den Uebelstand, dass feste und spröde gechlorte Produkte sich bilden, die dem Wachse beigemengt bleiben und bei der Verbrennung der

daraus gefertigten Kerzen zur Bildung von Salzsäure Anlass geben. Durch Ozonisiren lässt sich der farbegebende Körper aus dem Wachse leicht entfernen, so unter Anderem dadurch, dass man Wachs mit etwas Terpentinöl zusammenschmilzt und dann nach dem Bändern der Luft aussetzt; die Bleichung geht schnell und vollständig vor sich; das Terpentinöl wird durch längere Zeit fortgesetztes Schmelzen des Wachses entfernt. Nach dem Vorschlage von Solly mischt man zu dem geschmolzenen Wachse eine kleine Menge Schwefelsäure, die mit der doppelten Menge Wasser verdünnt ist, und einige Stücken Perusalpeter, wo durch die sich entwickelnde Salpetersäure die färbende Substanz des Wachses in kurzer Zeit zerstört wird. Zu erwähnen ist der Vorschlag Watson's, Wachs mittels übermangansauren Kalis und Schwefelsäure, und der A. Smith's, mit Hülfe von chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu bleichen.

John beobachtete zuerst, dass Wachs ein Gemenge zweier Stoffe sei, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol von einander unterscheiden: der eine in siedendem Alkohol lösliche, bildet die Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ (früher Cerin genannt), der andere, in Alkohol wenig lösliche Stoff ist unter dem Namen Melissin oder Myricin bekannt und besteht nach Brodie aus dem Melissylester der Palmitinsäure $C_{46}H_{92}O_2 = C_{16}H_{31}(C_{30}H_{61})O_2$. Aus der Verschiedenheit der Mengenverhältnisse der beiden Wachsbestandtheile erklärt sich der bei den einzelnen Wachssorten beobachtete verschiedene Schmelzpunkt[1]).

Ausser dem gewöhnlichen Bienenwachse sind noch folgende erwähnenswerth:

Andere Wachsarten. Das chinesische Wachs, eine aus China in grosser Menge eingeführte Wachsart, stammt von der Wachsschildlaus, Coccus ceriferus, welche es auf den Bäumen, auf denen sie sich aufhält, namentlich auf Rhus succedanea niederlegt. Es ist äusserlich dem Wallrath sehr ähnlich, daher schneeweiss, krystallinisch, spröde und fasrig und schmilzt bei 82°. Bei der trocknen Destillation gibt es Cerotinsäure und einen paraffinähnlichen Stoff, das Ceroten. Nach Brodie besteht das chinesische Wachs aus dem Cerylester der Cerotinsäure $C_{54}H_{108}O_2$ oder $C_{27}H_{53}(C_{27}H_{55})O_2$.

Das Andaquieswachs ist das Produkt eines im Flussgebiete des Orinoko und Amazonenstromes wohnenden Insektes, welches bei 77° schmilzt, ein spec. Gewicht von 0,917 besitzt und wie es scheint, dem Bienenwachs gleich zusammengesetzt ist.

Das japanische oder amerikanische Wachs (von *Rhus vernicifera*) eine in runden concav-convexen, mit weissem Reife überzogenen Scheiben vorkommende Wachsmasse, welche weich und brüchig ist, bei 42° schmilzt, sich in siedendem Alkohol löst und nach einer Untersuchung von E. Buri (1879) aus einem Gemische mehrerer Glyceride besteht, unter denen das Palmitin vorherrscht.

Das Carnaubawachs oder Cearáwachs ist eine aus Rio de Janeiro kommende Wachsart, welche der Ueberzug der Blätter einer Palmenart, *Kopernicia cerifera*, sein soll. Es besteht wesentlich aus Palmitinsäure-Melissyl-Ester und schmilzt bei 82 bis 83,5° und eignet sich seines hohen Schmelzpunktes wegen, um leichter schmelzbare Fette, sowie Paraffin und Erdwachs (als Ceresin) zur Kerzenfabrikation tauglich zu machen; in neuerer Zeit findet es auch in der Seifenbereitung (Carnaubaseife) Anwendung[2]). Stürcke hat ausser einem bei 59° schmelzenden Kohlenwasserstoffe 3 Alkohole und 3 Säuren isolirt: ein Alkohol $C_{26}H_{53} . CH_2OH$ vom Schmelzpunkte 76°, ferner Myricylalkohol $C_{29}H_{59} . CH_2OH$ vom Schmelzpunkte 85,5°, aus welchem die Melissinsäure $C_{29}H_{59} . COOH$ vom Schmelzpunkte 90° dargestellt wurde, sowie ein zweisäueriger Alkohol $C_{23}H_{46}(CH_2 . OH)_2$ vom Schmelzpunkte 103,5 bis 103,8°; aus diesem Alkohole wurde die Säure $C_{23}H_{46}(CO_2H)_2$ vom Schmelzpunkte 102,5° erhalten. Eine Säure $C_{23}H_{47} . COOH$ vom Schmelzpunkte 72,5°, isomer mit der Lignocerinsäure, dann eine Säure $C_{26}H_{53} . COOH$ vom Schmelzpunkte 79°, identisch oder isomer mit der Cerotinsäure, schliesslich eine Säure $C_{19}H_{38} . CH_2OH . COOH$, eine Oxysäure bezieh. ihr Lacton, $C_{19}H_{38}CH_2 . O . CO$ vom Schmelzpunkte 103,5°; daraus wurde die Dicarbonsäure $C_{19}H_{38}(COOH)_2$ vom Schmelzpunkte 90° dargestellt (J. 1884. 1280).

Das Palmenwachs aus der Rinde von Ceroxylon andicola, einer Palme auf den höchsten Punkten der Cordilleren, wird durch Abschaben und durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Es schmilzt bei 83 bis 86° und ist vielleicht mit dem Carnaubawachs identisch.

Das Myrthenwachs von Myrica cerifera wird aus den Früchten derselben durch Auskochen mit Wasser in mehreren Staaten des südlichen Theiles der Union gewonnen. Das in

1) Untersuchung von Wachs: J. 1883. 1243; 1884. 1280; vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe.

2) Das Carnaubawachs wird in Brasilien in erstaunlicher Menge gewonnen. Es betrug die Produktion

1862	1280 Tonnen im Werth von	2,400,000 Frcs.
1872	1724 „ „ „ „	3,562,000
1878	1830 „ „ „ „	3,682,000

der Provinz Para am Amazonenstrome dargestellte kommt unter dem Namen Ocubawachs in den Handel. Es ist grün (olivengrün) und schmilzt bei 46 bis 48°. Man verwendet es in Amerika als Kerzenmaterial.

Das Ceresin, Cerosin, Mineralwachs, Erdwachs, das seit 1872 in grosser Menge von Frankfurt a. O. und von Stockerau bei Wien in den Handel gelangt, ist ein Kunstprodukt und wird aus dem Ozokerit durch Behandeln desselben mit Schwefelsäure (aber ohne Destillation), Entfärben mit Kohle (dem Rückstand der Blutlaugensalzfabrikation) und Filtration dargestellt und meist mit Bienenwachs, mit japanischem Wachse oder mit Carnaubawachse versetzt. Das von J. F. Otto aus Frankfurt a. O. in Wien 1873 ausgestellte Ceresin hatte einen Schmelzpunkt von 83 bis 84° und wird ebenso wie das Fabrikat der Ceresinfabrik in Stockerau zur Herstellung von „Wachskerzen", zur Appretur leinener und baumwollener Stoffe, in der Wäsche-, Kragen- und Manschettenfabrikation u. dgl., und in ausgedehntem Maasse in den Militärwerkstätten, vermuthlich zur Erleichterung des Durchganges der Geschosse durch die cannellirten Rohre der Geschütze und Handfeuerwaffen angewendet.

Darstellung der Wachskerzen.

5) Die Wachskerzen werden am häufigsten durch das Angiessen (Anschütten) hergestellt. Zu diesem Behufe werden die Dochte an den am Umfang eines frei stehenden Reifens, dem Kranze, befestigten Haken aufgehängt und unter stetigem Umdrehen des Dochtes um seine Axe mit den Fingern mit dem flüssig erhaltenen Wachse übergossen, bis sie so viel davon aufgenommen haben, als zu ihrer Dicke erforderlich war, worauf man ihnen durch Ausrollen auf einer Marmor- oder Holzplatte die cylindrische Gestalt gibt. Gewöhnlich tränkt man zuerst die Dochte mit Wachs, giesst sie dann zur Hälfte mit Wachs an, hängt sie hierauf umgekehrt auf und macht endlich auch die andere Hälfte durch Angiessen fertig, d. h. der Arbeiter begiesst sie mit flüssigem Wachse, bis sie die gleiche und gehörige Dicke erlangt haben. Damit die Schlinge d. h. der Theil des Dochtes, welcher später aus der Kerze hervorsieht, von Wachs frei bleibe, streift man über dieselbe ein cylindrisches Hütchen von Weissblech. Hierauf nimmt man die Kerzen von dem Kranze ab, legt sie zwischen zwei leinenen Tüchern auf eine Matratze übereinander, bedeckt sie mit einer Flanelldecke und rollt nun eine Kerze nach der andern auf der angefeuchteten Rollplatte mit dem Rollbrette vollends aus. Nach dem Ausrollen werden die Kerzen unten abgeschnitten und ihre Dochttheile konisch zugespitzt und dann in ein Gefäss mit Wasser gelegt, worin sie erkalten ohne ihre Form zu verlieren. Die erkalteten Kerzen kommen in einen mit durchlöchertem Boden versehenen Kasten, in welchem sie auf den Bleichplan getragen werden, damit sie hier an der Luft und unter öfterem Benetzen nach einigen Tagen die gelbliche Farbe verlieren, die sie durch die Bearbeitung angenommen haben. — Bei fabrikmässigem Betriebe wendet man zuweilen ein anderes Verfahren an; es werden nämlich die gleich anfangs mit der Schlinge nach oben gehängten Dochte in einer Operation fertig angegossen; man erspart dadurch bedeutend an Zeit, doch ist grössere Uebung und Geschicklichkeit der Arbeiter erforderlich. — Das Giessen der Wachskerzen geschieht auf ähnliche Weise wie das der Stearin- und Paraffinkerzen, nur macht das merkliche Schwinden nach dem Erkalten und das feste Adhäriren an die Formen das Wachs zum Giessen nicht sehr geeignet. Der Docht zu den gegossenen Wachskerzen muss, damit sich um den Docht herum keine hohlen Stellen bilden, mit Wachs getränkt in die Formen eingezogen werden. Das Wachs wird im Wasserbade geschmolzen in die Formen gegossen. Glasformen sind ihrer glatten Wände wegen, die sich den Kerzen mittheilt, und auch, weil die Kerzen nach dem Erkalten leicht aus den Formen gezogen werden können, den Metallformen vorzuziehen. Zur Verringerung ihrer Zerbrechlichkeit überzieht man die gläsernen Formen hier und da mit Guttapertja. Die dicken, oft 15 bis 20 Kilogrm. schweren Kirchen- oder Altarkerzen werden aus der Hand verfertigt. Zu dem Ende wird der aus Lein- und Baumwollgarn gemischte Docht mit Wachs, welches durch warmes Wasser erweicht worden ist, umgeben. Man bildet entweder aus dem Wachse längliche Streifen und legt diese stückweise um den horizontal ausgespannten Docht oder gibt dem gekneteten Wachse auf dem Rolltische ungefähr die Gestalt einer Kerze, drückt dann in den Cylinder mit Hülfe der scharfen Kante eines Lineales eine Rinne bis in die Mitte ein, legt in die Rinne den Docht, füllt die Fuge mit Wachs aus und macht endlich die Kerze auf dem Rolltisch fertig. — Die Wachsstöcke und die durch Zerschneiden derselben erhaltenen sogenannten Weihnachtsbaumlichter werden fast immer, um dem Wachs die Geschmeidigkeit wieder zu geben, die es durch das Bleichen verloren hat, und ausserdem auch, um den Anforderungen der Käufer hinsichtlich des Preises zu genügen, aus mit Talg und auch wohl mit Fichtenharz und Terpentin versetztem Wachs oder neuerdings auch aus den weicheren Sorten von Erdwachs (Ceresin) verfertigt. Der Docht muss, da die Wachsstöcke keine sehr grosse Dicke erhalten, sehr gleichförmig ssin. Zur Herstellung des Dochtes nimmt man so viel gefüllte Spulen, als der Docht Fäden erhalten soll, und windet die Fäden auf eine Trommel, deren mit Kurbel versehene Axe auf einem schweren Gestelle ruht und die an dem einen Ende des Arbeitssaales aufgestellt ist. Ihr gegenüber, an dem andern Ende des Raumes ist eine zweite leere Trommel aufgestellt, und in der Mitte

zwischen beiden auf einem Gestell eine mit Wachs gefüllte flache Kupferpfanne, welche von unten durch Kohlenfeuer erwärmt werden kann. Auf dem Boden der Pfanne ist ein Haken angebracht, durch welchen der Docht läuft. An dem Rande der Pfanne ist ein Zieheisen aus Eisen oder Kupfer mit kreisrunden, konischen Oeffnungen von verschiedener Weite, genau so wie die Oeffnungen eines Drahtzieheisens angebracht. Der durch die Wachspfanne laufende Docht tritt an der konischen Einwirkung der Ziehlöcher in die Ziehplatte. Sollen die Wachsstöcke gezogen werden, so taucht man das Ende des auf die Trommel aufgewundenen Dochtes in das geschmolzene Wachs, zieht den Docht durch den Haken am Boden der Pfanne, dann durch das Ziehloch, welches etwas grösser ist als der Docht, und klebt hierauf das Ende des Dochtes auf die zweite Trommel auf. Hier wird es so lange festgehalten, bis die zweite Trommel eine Umdrehung gemacht hat, worauf man die Trommel, damit das Wachs am Dochte erstarren kann, möglichst langsam umdreht, bis aller Docht auf die zweite Trommel aufgewunden ist. Nachdem dies geschehen, steckt man das Zieheisen auf die entgegengesetzte Seite der Pfanne, lässt dann den begonnenen Wachsstock durch das zunächst kommende Loch des Zieheisens gehen u. s. f., bis es auf der ersten Trommel aufgewickelt ist. Auf diese Weise fährt man fort, den Wachsstock durch die Wachspfanne und das nächst grössere Loch des Zieheisens von der ersten zur zweiten Trommel und umgekehrt gehen zu lassen, bis er die gewünschte Dicke erlangt hat. Die so erhaltene Wachsschnur wird in noch biegsamem Zustande zu Wachsstöcken von bestimmtem Gewicht zusammengewunden.

Wallrathkerzen. 6) Wallrathkerzen. Der Wallrath *(Cetaceum, Sperma Ceti)* ist eine eigenthümliche feste Fettmasse, welche sich in mehreren Cetaceen, namentlich in dem Pottfisch, Pottwall oder Cachelot (Physeter macrocephalus), welcher vorzüglich die südlichen Weltmeere, zumal die Küsten von Brasilien und Neu-Südwales bewohnt, findet. In dem lebenden Thiere ist sie durch die thierische Wärme in einem andern flüssigen Fette, dem Wallrathöl aufgelöst. Die Lösung, der sogenannte flüssige Wallrath, füllt eigens dafür bestimmte Höhlungen und Gefässe aus, welche oberhalb der Hirnschale, unter der Haut vom Kopf bis zum Schwanz und zertheilt im Fleisch und Speck liegen. Nach dem Tode des Thieres erstarrt der flüssige Wallrath, indem der feste Wallrath gerinnt; man scheidet letzteren durch mehrfaches Pressen mit hydraulischen Pressen von dem Oele und kocht die kalt und heiss gepressten Kuchen mit ziemlich starker Natronlauge, wodurch eine kleine Menge noch anhängenden Wallrathöles entfernt wird, worauf die abgezogene wasserklare Flüssigkeit beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Von einem Pottfisch soll man bis 5000 Kilogrm. Wallrathöl und 1500 bis 3000 Kilogrm. Wallrath erhalten. Der Wallrath, so wie er im Handel sich findet, erscheint als eine weisse, perlmutterglänzende, blättrig-krystallinische, halbdurchsichtige, schlüpfrig und fettig anzufühlende Masse von 0,94 bis 0,95 spec. Gewicht, schmilzt bei 45°, lässt sich bei 360° zum grössten Theil unverändert überdestilliren, löst sich in etwa 30 Th. siedenden Alkohols, wird an der Luft leicht gelb und lässt sich leicht pulvern. Nach Smith und Stenhouse besteht der Wallrath aus dem Cetylester der Palmitinsäure $C_{34}H_{64}O_2 = C_{16}H_{31}(C_{16}H_{33})O_2$. Nach Heintz (1851) dagegen ist der Wallrath ein Gemisch der Cetylester der Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Cocinsäure und Cetinsäure. Der Wallrath wird in England in grosser Menge zu Luxuskerzen verwendet, die in Folge ihrer blendendweissen Farbe und ihrer halbdurchscheinenden, alabasterähnlichen Beschaffenheit die schönsten, aber auch die theuersten aller Kerzen bilden. Um die Neigung des Wallrathes, beim Erkalten zu krystallisiren, zu schwächen, setzt man beim Giessen der Kerzen 5 bis 10 Proc. weisses Wachs oder auch einige Procent Paraffin oder Ceresin zu.

II. Beleuchtung mittels Lampen.

Beleuchtung mittels flüssiger Substanzen. Die flüssigen Stoffe, welche als Leuchtmaterialien Anwendung finden, zerfallen a) in fette Oele, b) in flüchtige Oele, welche letztere entweder ätherische Oele sind, wie das Camphin, oder Produkte der Verarbeitung des Braunkohlentheeres, wie Photogen und Solaröl, oder endlich das von der Natur gespendete Petroleum (Erdöl, Steinöl). Von den fetten Oelen, die man entweder aus den Oelsamen durch Auspressen oder durch Extraction der Samen mit Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther und Abdestilliren des Lösungsmittels gewonnen hat, wendet man vorzugsweise das Raps- oder Kohlsaatöl, das Winterrübsenöl, das Oliven- und Baumöl, den Fischthran und zuweilen auch das eintrocknende Mohnöl an.

Reinigen des Oeles.

Um die fetten Oele zu reinigen (raffiniren), giesst man 2 Proc. Schwefelsäure oder eine concentrirte Lösung von Chlorzink in dieselben und rührt gut um. Die Schwefelsäure oder das Chlorzink greifen das Oel nicht an, zerstören aber alle schleimigen und fremdartigen Bestandtheile und scheiden sich mit denselben ab. Durch Waschen mit Wasser wird die Säure oder das Chlorzink entfernt und das Oel gereinigt. In neuerer Zeit werden die Oele aus den Oelsamen vielfach durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff dargestellt [1]). Die zur Beleuchtung dienenden fetten Oele fasst man mit dem Namen Brennöl zusammen. Seit dem Emporblühen der Paraffin- und Solarölindustrie und der Einführung des amerikanischen und galizischen Erdöles hat die Bedeutung der fetten Oele als Leuchtmaterial sich ganz ausserordentlich verringert.

Lampen.

Die Lampen. Die Lampe diente schon in den ältesten Zeiten und zwar weit früher als die Kerze zu Beleuchtungszwecken. Man schreibt ihre Erfindung den alten Aegyptern zu. Von Griechenland und Rom aus verbreitete sich ihr Gebrauch im übrigen Europa. Ist nun auch nicht zu verkennen, dass, was die künstlerische Vollendung der Form der Lampen betrifft, die Griechen und Römer die moderne Zeit bei weitem übertrafen, obgleich derartige Lampen, technologisch betrachtet, die unvollkommenste Construktion darboten, so ist es doch als ausgemacht anzusehen, dass, wenn man von einigen, im 17. und 18. Jahrhundert auf empirischem Wege gefundenen Verbesserungen in der Lampeneinrichtung (so von der Einführung des Glascylinders durch Quinquet und der Erfindung der runden und hohlen Dochte durch Argand i. J. 1786) Umgang nimmt, erst mit der Ausbildung der Chemie, namentlich der Aufstellung einer begründeten Theorie der Verbrennung und der Beleuchtung, mit der Anwendung physikalischer Principien auf Oelzufuhr zu dem Brenner und Bestimmung der Lichtstärke der Lampenflamme, mit dem Aufkommen der Oelraffination und somit der Beschaffung eines neuen Leuchtstoffes und endlich mit dem Entstehen der Solaröl- und Petroleumindustrie die Construktion einer normalen Lampe möglich war. In wenigen Industriezweigen ist der Einfluss der Fortschritte der auf Naturwissenschaft und Mechanik beruhenden Gewerbe für die jetzt lebende Generation so augenfällig, wie in der Lampenfabrikation. Vor etwa 50 Jahren noch war in Deutschland fast allgemein die nach unseren heutigen Begriffen an's Ungeheuerliche streifende Kranzlampe die hauptsächlich eingeführte. An ihre Stelle trat gegen das Jahr 1840 die Sturzlampe und um das Jahr 1850 die Camphinlampe, wenn nicht die aus Paris stammenden eleganten, aber kostspieligen Regulatoren und Moderatoren den Vorzug erhielten. In den fünfziger Jahren begann ein Kampf, einerseits der Oellampenconstruktionen unter sich, andererseits des Gaslichtes gegen die Rüböllampen. Dieser Kampf ist heute noch nicht beendigt und wird um so sicherer zum Nachtheile der mit vegetabilischen Oelen gespeisten Lampe ausschlagen, als in der für alle Bevölkerungsschichten anwendbaren Petroleumlampe ein unüberwindlicher Gegner aufgetreten ist, der allerorts, wo das Leuchtgas nicht anwendbar erscheint, die auf die Verbrennung von Pflanzenölen beruhenden Beleuchtungsapparate aus dem Felde geschlagen hat.

Betrachten wir die Lampe vom allgemeinsten Standpunkte aus, so treffen wir an ihr dieselben Theile, die wir an der Kerze wahrnehmen, nämlich das Leuchtmaterial und den Docht. Bei der Lampe wie bei der Kerze ist das Leuchtmaterial flüssig und der Unterschied besteht nur darin, dass in der Kerze und zwar in dem oberen Theile (der Vertiefung mit dem Dochtende) die Fettsubstanz (Stearinsäure, Talg, Ceresin oder Paraffin) im geschmolzenen Zustande gebrannt wird, während in den Lampen das Leuchtmaterial bei gewöhnlicher Temperatur in flüssigem Zustande sich befindet und deshalb ein Gefäss erforderlich macht, welches den flüssigen Leuchtstoff enthält und ununterbrochen und möglichst gleichmässig die Flammen mit Material speist. In der verschiedenen Art des als Leuchtstoff verwendeten Stoffes — ob Rüböl, ob Solaröl, ob Petroleum — in der verschiedenen Form des Dochtes und der Art der Luftzufuhr zu der Flamme — ob ohne, ob mit Zugglas, in der Form des Oelbehälters, seiner Lage in Bezug auf den Docht und der Art seiner Anbringung und endlich und hauptsächlich in der Art und Weise der Zuführung des Leuchtstoffes zu der Stelle des Dochtes, wo die Verbrennung vor sich gehen soll — ob nur durch Capillarität des Baumwolldochtes, ob in Verbindung mit hydrostatischem oder sonst auf mechanischem Wege hervorgebrachten Drucke, alles dies, aber auch nur dies bedingt die grosse Verschiedenheit und Mannigfaltigkeit, die wir in den Lampenconstruktionen antreffen.

Rüböl und Mineralöl, sei letzteres aus dem Braunkohlen- oder Torftheer, oder aus dem Petroleum durch Raffiniren dargestellt, unterscheiden sich in Bezug auf ihre Eigenschaften

1) J. 1880. 848; 1881. 1000; 1882. 1076; 1884. 1162.

als Leuchtstoff dadurch von einander, dass das Rüböl bei gewöhnlicher und selbst bei bis über 100° gesteigerter Temperatur nicht verdunstet (es ist daher geruchlos), auch sich nicht entzünden lässt. Erst wenn eine solche Erhitzung des Oeles stattgefunden hat, dass die Produkte der trockenen Destillation, insbesondere entzündliche Gase sich bilden, wozu beiläufig 200° gehören, findet eine Entzündung und ein Verbrennen des Oeles statt. Das Mineral- oder Solaröl, selbst das „geruchlose“ der Fabriken besitzt dagegen einen Geruch und verliert beim Stehen an der Luft nach und nach an Gewicht; bei höherer Temperatur verdampft es und kann unverändert destillirt werden, bei noch höherer Temperatur vergast es und geht zum grossen Theil in Leuchtgas über. Das Rüböl besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss der Formel $C_{10}H_{18}O_2$. Bei der trocknen Destillation, die das Rüböl in dem Dochte unmittelbar unter der Flamme erleidet, zerfällt es angeblich in Aethylengas und Kohlensäure:

$$2C_{10}H_{18}O_2 = 9C_2H_4 + 2CO_2$$

25,8 Proc. vom Gewicht des Rüböles tragen also nicht nur nichts zur Leuchtkraft der Flamme bei, sondern berauben auch noch die Hälfte des Volumens vom Volumen der Kohlensäure an Aethylengas der Leuchtkraft. Das Rüböl im raffinirten Zustande verbrennt in einer zweckmässig construirten Lampe nur in vergaster Form und vollständig zu den geruchlosen Verbrennungsprodukten Kohlensäure und Wasser. — Das Solaröl und das Erdöl sind Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe, höchst wahrscheinlich der höheren Glieder der homologen Reihe, von welcher das Sumpfgas das erste ausmacht, und sauerstofffrei. Es beginnt bei 250° zu sieden und zerfällt bei höherer Temperatur in gasige Produkte (Sumpfgas und Acetylen) und in sich ausscheidenden Kohlenstoff. Der Kohlenstoffgehalt des Solaröls ist weit grösser als der des Rüböles, daher verbrennt das erstere auch in freier Luft mit russender Flamme, die aber sofort in eine fast blendend weisse, stark leuchtende übergeht, wenn man durch Aufsetzen eines Zugglases und dadurch vermehrte Luftzufuhr für die Verbrennung des Ueberschusses an Kohlenstoff sorgt. Während, wie bereits bemerkt, das Rüböl nur in vergaster Gestalt zur Flamme gelangt, kommt das Solaröl, und der ihm durchaus ähnlich constituirte minder flüchtige Theil des Erdöles, zum grössten Theil dampfförmig in die Flamme. Es ist daher die Mineralöllampe so zu construiren, dass die Verbrennung so vollständig als möglich erfolge und keine Spur des unangenehm riechenden Dampfes unverbrannt oder mindestens unvergast entweiche.

Unabhängig von der Art des Leuchtstoffes, sei derselbe Rüböl, Solaröl oder Petroleum, soll die Construktion einer normalen Lampe der Art sein: 1) dass sie möglichst viel Licht und zwar innerhalb einer bestimmten Zeit (3 bis 8 aufeinander folgende Stunden) möglichst gleichförmig spende. Diese Bedingung, eine Folge der vollständigen und in gleicher Intensität fortdauernden Verbrennung des Leuchtmaterials kann nur erfüllt werden bei Anwendung von gereinigtem Leuchtmaterial, bei Anwendung eines Dochtes von gleicher Stärke, bei möglichst gleichmässiger Zufuhr des Leuchtstoffes zur Flamme, bei genügender Erhitzung an der Stelle, wo die Verbrennung stattfindet, damit die Vergasung vollständig vor sich gehe, und durch die Regulirung der Zufuhr von Luft. Eine zu geringe Luftmenge gibt oft eine russende Flamme, eine zu grosse Luftzufuhr erniedrigt die Temperatur und gibt gleichfalls dadurch zur Abscheidung von Russ und Bildung von übelriechenden Produkten der Destillation Veranlassung, abgesehen davon, dass selbst vollständige Verbrennung der Flamme vorausgesetzt, zu viel Luft die Leuchtkraft der Flamme beeinträchtigt; 2) dass das entwickelte Licht auch möglichst zweckmässig benutzt werde. Die bekannten Lichtschirme und Reflektoren sind hier als wesentliche Unterstützungsmittel der Beleuchtungszwecke zu nennen.

Eintheilung der Lampen.

Eintheilung der Lampen. Lässt man die Art und Weise, nach welcher das Leuchtmaterial (fettes Oel oder Erdöl) mittels des Dochtes zu der Stelle gelangt, wo die Lichtentwickelung vor sich geht, als Eintheilungsgrund gelten, so kann man sämmtliche Lampen in nachstehender Weise klassificiren:

1) Sauglampen, in welchen der Leuchtstoff allein durch die Capillarwirkung des Dochtes aus dem etwas tiefer liegenden Reservoir an das Dochtende gelangt. 2) Drucklampen, bei welchen neben der Capillarität des Baumwolldochtes noch eine mechanische oder physikalische Vorrichtung thätig ist, um dem Dochte das Leuchtmaterial zuzuführen. Nach der Art der Vorrichtung, die das Oel zum Dochte treibt, zerfallen die Drucklampen a) in aërostatische, bei welchen das Princip des Heronsbrunnens Anwendung findet und b) in hydrostatische Lampen, auf das Princip der communicirenden Röhren sich stützend, nach welchem die Höhen im Gleichgewicht befindlicher Flüssigkeiten von verschiedenem specifischem Gewicht in communicirenden Röhren im umgekehrten Verhältnisse zum specifischen Gewichte stehen; c) in statische Lampen, bei welchen das Oel aus dem unteren Behälter durch das Gewicht eines festen Körpers (z. B. Bleigewicht) oder durch den direkten (nicht durch mechanische Vorrichtung bewirkten) Druck eines in dem Oelbehälter abwärts gehenden Kolbens ausgetrieben

und zum Aufsteigen nach dem Brenner gezwungen wird; d) in mechanische Lampen, in welchen das Oel aus dem Oelbehälter einfach entweder durch eine Pumpe, welche durch ein uhrwerkähnliches Räderwerk in Thätigkeit gesetzt wird (Carcel's Uhr oder Pumplampe) oder durch den Druck einer sich ausdehnenden Spiralfeder (Moderateur- oder Federlampe) zu dem Brenner gehoben wird. Die mechanischen Lampen haben meist noch das Charakteristische, dass dem Dochte das Oel in grösserer Menge, als er zu verbrauchen vermag, zugeführt wird; der nicht zur Verbrennung kommende Theil tropft ab und wird in einem besondern Sammler aufgefangen. An die vorstehenden, auf Rüböl eingerichteten Lampen schliessen sich an 3) die Erdöllampen, die stets Sauglampen von solcher Einrichtung sind, dass der Behälter für den Leuchtstoff stets unmittelbar unter dem Docht und in der Axe des Brenners sich befindet. Das geringere specifische Gewicht und die dünnflüssigere Beschaffenheit des Erdöles kommt der Capillarwirkung des Dochtes wesentlich zu Hülfe und macht alle Druckvorrichtungen, so lange es sich um Lampen für Zimmerbeleuchtung handelt, überflüssig. Hierher gehört auch die Ligroïn- oder Schwammlampe, in welche der flüssige Leuchtstoff (Ligroïn) durch Schwamm absorbirt ist.

Sauglampen.

1) Sauglampen. Zu den Sauglampen rechnet man alle diejenigen Lampen, in welchen das Oel durch die Capillarität des Dochtes (und nicht durch Druck oder sonst durch mechanische Hülfsmittel) aus dem etwas tiefer gelegenen Oelbehälter an das Dochtende gelangt. Je nach der Lage des Oelbehälters zum Docht können die Sauglampen eingetheilt werden α) in solche, bei welchen der Oelbehälter ungefähr in gleicher Höhe liegt mit der Flamme des brennenden Dochtes, wobei folgende zwei Fälle zu unterscheiden sind, nämlich a) der brennende Docht befindet sich im Oelbehälter selbst wie bei der Küchenlampe und antiken Lampe, oder b) Oelbehälter und Brenner sind von einander getrennt und zwar ist das Oelgefäss seitlich vom Brenner, oder es geht wie bei den Kranzlampen ringförmig um den Docht herum; β) in Lampen, bei welchen das Gefäss für das Oel höher liegt als der Brenner. Als Beispiel gelten die Lampen mit Sturzflasche.

Von diesen verschiedenen Arten von Sauglampen seien einige im Folgenden speciell beschrieben. In der antiken Lampe (Fig. 372) liegt in einem langgestreckten offenen oder verschlossenen Oelgefässe ein Büscheldocht, welcher vorn am Schnabel entweder einfach durch eine runde Oeffnung oder von einer Blechdille gehalten wird. Diese Lampe ist bei aller Schönheit und Vollendung der Form eine höchst unvollkommene. Der hauptsächlichste Nachtheil dieser antiken Lampe liegt darin, dass, weil mit dem Verbrauch der Stand des Oeles sinkt, der Docht gezwungen werden soll, das Oel auf eine Höhe zu heben, die seine capillare Kraft übersteigt; aus Mangel an Oelzufuhr wird daher die Flamme immer düsterer werden und endlich auslöschen. Dazu kommt noch, dass bei der Dicke des Büscheldochtes, die Menge des bei der Verbrennung zersetzten Oeles zu der Menge der zuströmenden Luft in einem sehr ungünstigen Verhältnisse steht; die Verbrennung findet daher nur unvollständig und unter Russbildung statt. Bei der Küchenlampe, welche Fig. 373 in der Seitenansicht, Fig. 374 von oben gesehen,

Fig. 372.



Fig. 373.

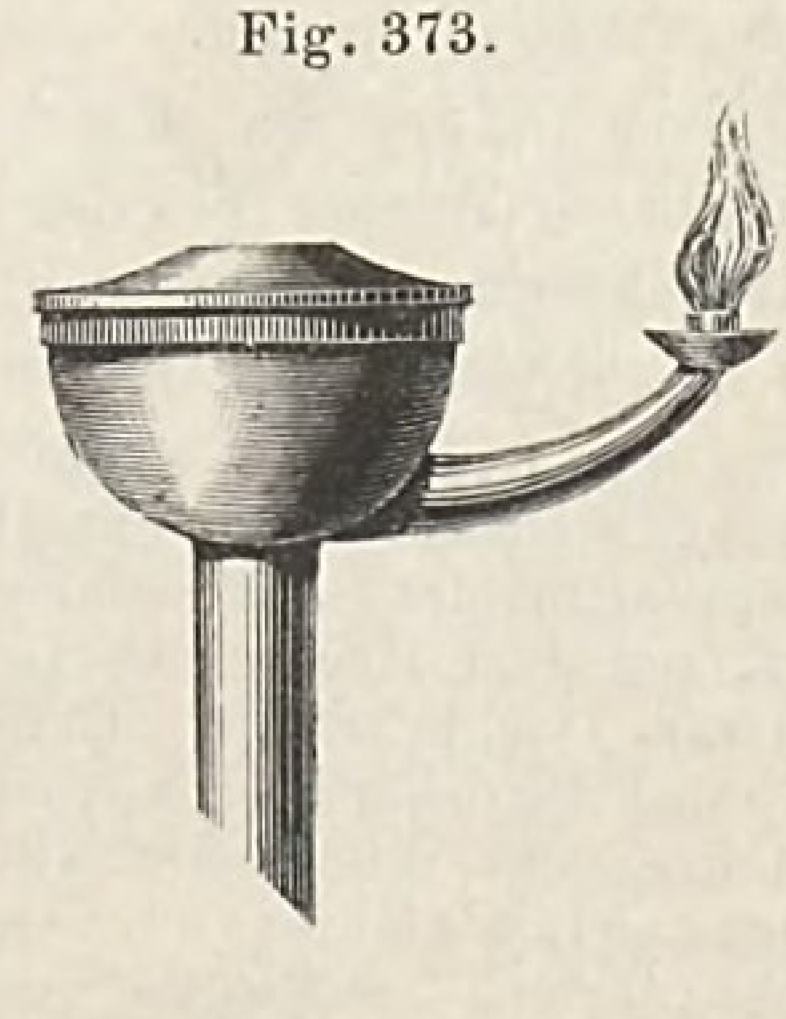
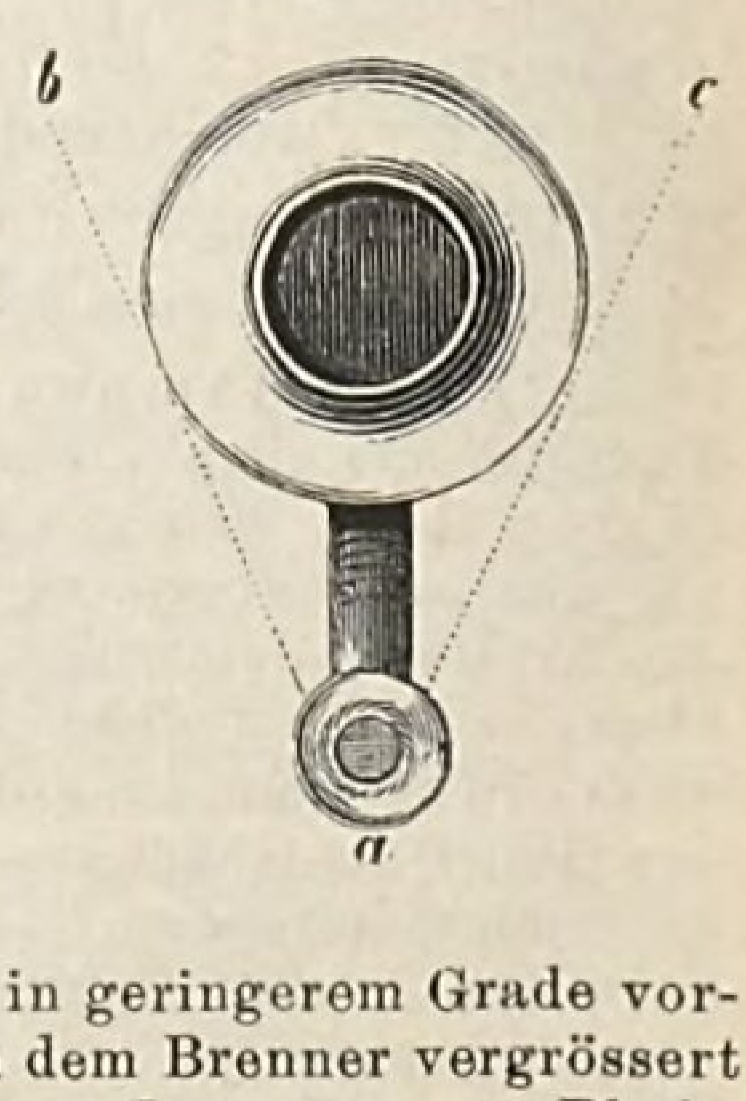


Fig. 374.



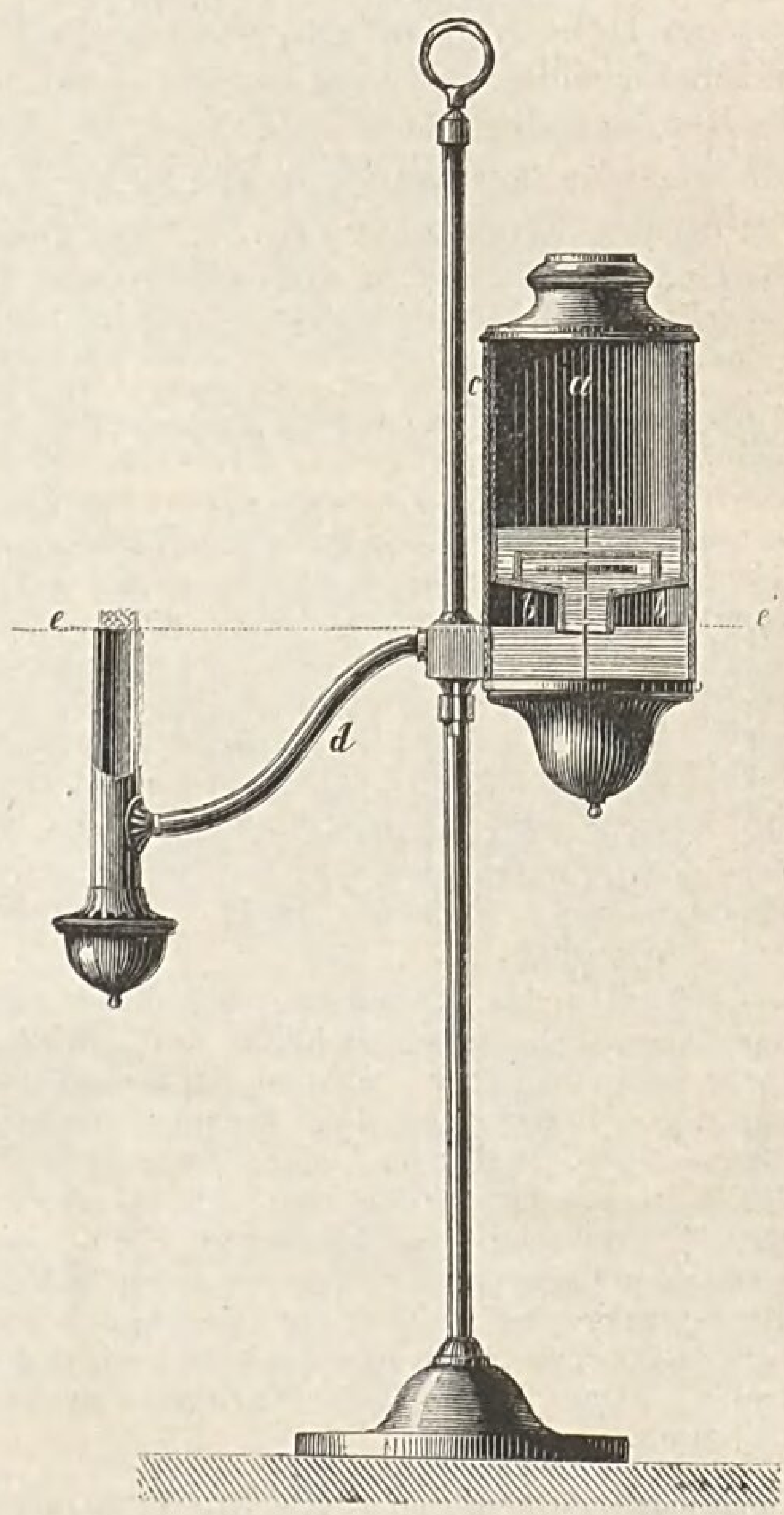
abgebildet ist, ist der Uebelstand, dass der Oelbehälter Schatten wirft, in geringerem Grade vorhanden, weil durch den Schnabel die Entfernung des Oelbehälters von dem Brenner vergrössert oder der Winkel *cab* weit spitzer wird. — Die sogenannte Wormser Lampe, am Rhein

längere Zeit hindurch im Gebrauch, zeichnet sich dadurch aus, dass kein Büscheldocht, sondern ein *flacher* oder ein *Banddocht* verwendet wird.

Von denjenigen Sauglampen, bei denen Oelbehälter und Brenner in ungefährer *gleicher Höhe*, aber *getrennt* sind, seien erwähnt die sogenannte *Studirlampe*, bei welcher der Oelbehälter nicht *unter* dem Dochte, sondern *seitlich* von dem Brenner ist, und die *Kranzlampen*, d. h. Lampen mit einem ringförmigen Oelbehälter, welcher zugleich meist zum Tragen des Lampenschirmes dient. — Da es bei dieser Art Lampen, welche als Arbeits- oder Tischlampen Anwendung finden, auf Concentration des Lichtes auf einen verhältnissmässig kleinen Raum ankommt, so umgibt man die Flamme in passender Entfernung mit einem *Schirme*, welcher entweder alles Licht auf einen kleinen Raum der Lampe zurückwirft, oder doch nur einen Theil hindurchlässt und den grössten Theil durch Reflection concentrirt. Soll alles Licht möglichst vollständig reflectirt werden, so wählt man einen trichterförmigen Blechschirm, der inwendig weiss lackirt ist, im zweiten Falle ist der Schirm aus Milch- oder Beinglas, unglasirtem Porzellan, matt geschliffenem Glase, geöltem Papier, Taffet u. s. w. — Alle die Lampen, bei denen Brenner und Oelbehälter in gleicher Höhe liegen, geben zwar bei Benutzung des Argandbrenners ein schönes Licht, doch ist dasselbe meist nur von kurzer Dauer und die Intensität des Lichtes eine fortwährend abnehmende. Der Grund davon liegt in der Veränderlichkeit des Oelstandes.

Sturzlampe. Um die Verminderung der Lichtstärke während des Brennens der Lampe möglichst zu verhindern, muss das Oel in dem Brenner möglichst in gleicher Höhe erhalten werden; dies lässt sich nun bei den Sauglampen dadurch erreichen, dass man den Oelbehälter *höher* stellt als den Brenner. Selbstverständlich ist aber bei dieser Einrichtung eine besondere Vorrichtung erforderlich, welche die Zufuhr des Oeles zu dem Brenner nach Maassgabe des dort stattgehabten Verbrauches regelt, weil ausserdem das Oel aus dem Behälter in den Brenner strömen und letzterer überlaufen würde. Die in Anwendung gekommene Vorrichtung der Art trifft man bei der *Sturz-* oder *Flaschenlampe*. Fig. 375 zeigt den senkrechten Durchschnitt der gewöhnlichen Form einer Flaschenlampe. Das Oelgefäss ist eine bewegliche Blechflasche *a* und an ihrer Mündung durch ein Ventil verschliessbar, welches, wenn die Flasche aufrecht, d. h. mit der Mündung nach oben steht, die Oeffnung behufs der Füllung mit Oel freilässt. Wird das Ventil an dem daran befestigten Theil aufgehoben, so ist die Mündung der Flasche verschlossen, und die Flasche selbst kann umgekehrt und in den Mantel *b b* eingesenkt werden. Hier wird nun durch den Stiel des Ventils, indem derselbe auf den Boden des Mantels aufstösst, die Mündung geöffnet und das Oel fliesst aus der Flasche aus, bis es in *b* und in dem Brenner *e* so hoch gestiegen ist, dass es die Mündung der Flasche versperrt. Von nun an steht das Oel in den beiden Schenkeln der communicirenden Röhre bei *e* und *e'* im Gleichgewicht, da man die Oeffnung der Flasche *a* mit der Brennermündung *e* gleich hoch gerichtet hat. Auf diese Weise hat die Lampe in der That zwei Oelbehälter, einen, welcher den Docht unmittelbar speist, und den zweiten, die Sturzflasche, welche den Zweck hat, das verbrauchte Oel im unteren Behälter von Zeit zu Zeit zu ersetzen, und den Oelstand in *b* möglichst gleichmässig zu erhalten. Eine kleine Seitenöffnung *c* in dem Mantel gestattet der äusseren Luft einzutreten, so dass die Oberfläche des Oeles in *b* dem gewöhnlichen Luftdruck ausgesetzt ist. Die Flaschen- oder Sturzlampe hat den Nachtheil, dass, wenn mehr Oel in den Brenner fliesst als verbraucht wird, das Oel überfliesst, was ein Verlöschen der Flamme

Fig. 375.



und andere Unannehmlichkeiten zur Folge hat. Die übergrosse Oelzufuhr kann hervorgerufen sein durch nicht vollständigen Verschluss der Sturzflasche oder durch zu starkes Neigen der Lampe. Ist die Sturzflasche nicht mehr ganz mit Oel angefüllt, so kann durch Ausdehnung der darin enthaltenen Luft ein Ueberfliessen des Oeles stattfinden. Die Ausdehnung kann sein eine Folge von verändertem Luftdruck (Fallen des Barometers) oder steigender Temperatur. Der Einfluss der Wärme ist der gewöhnlichere Fall. Wird z. B. eine Flaschenlampe mit halb angefüllter Flasche aus einem Zimmer in ein anderes gebracht, dessen Temperatur um 20° höher ist, so dehnt sich die Luft um $^1/_{14}$ ihres ursprünglichen Volumens aus, drückt auf das Oel und drängt dieses aus der Flasche.

Drucklampe.

2) Die Drucklampen unterscheiden sich von den Sauglampen dadurch, dass das Oelgefäss nicht wie bei letzteren in gleicher Höhe oder höher als der Brenner, sondern tiefer angebracht ist. Bei allen Constructionen der Drucklampen ist der Oelbehälter im Fusse der Lampe und daher weit entfernt vom Brenner. Da die Capillarröhren des Dochtes das Oel auf eine so bedeutende Höhe nicht zu heben vermögen, so ist bei jeder Drucklampe eine besondere Vorrichtung zum Heben des Oeles vorhanden, die dem Dochte das Oel in grösserer Menge, als er zu verbrennen im Stande ist, zuführt; der nicht zur Verbrennung kommende Theil tropft ab und wird in einem besonderen Sammler aufgefangen.

Die Drucklampe ist, die Einfachheit des Mechanismus zum Zuführen des Oeles zum Brenner vorausgesetzt, hinsichtlich der Standfestigkeit, der äusseren Form, die sie zu mannichfacher und geschmackvoller Verzierung geeignet macht, der Beseitigung des Schattens, der Einfachheit des Füllens mit Oel, der Gleichförmigkeit der Oelzufuhr zum Brenner, der Unmöglichkeit des Ueberlaufens u. s. w., unstreitig die vollkommenste aller Oellampen. Je nach der Art der Vorrichtung, welche das Oel zum Brenner hebt, unterscheidet man

Aërostatische Lampen. Bei diesen Lampen findet das Princip des Heronsbrunnens Anwendung. Es wird in den geschlossenen Oelbehälter Luft eingepresst, welche in Folge ihres Bestrebens sich mit der äusseren Luft ins Gleichgewicht zu setzen, auf das Oel drückt und dasselbe in einer Steigröhre dem Brenner zuführt. Die aërostatischen Lampen sind eigentlich nie dauernd in die Praxis übergegangen. Die zum Füllen der Lampe dienenden Nebenvorrichtungen waren gewöhnlich zu complicirt und vertheuerten dadurch die an sich nicht wohlfeile Lampe.

Hydrostatische Lampen. Während bei den aërostatischen Lampen das Oel durch den Druck der verdichteten Luft zum Brenner gehoben wird, findet bei den hydrostatischen Lampen das Heben des Oeles durch den unmittelbaren Druck einer anderen Flüssigkeit, ohne Mitwirkung von Luft statt. Sie gründen sich auf das physikalische Gesetz, dass, wenn zwei mit einander communicirende Gefässe Flüssigkeiten von verschiedenem specifischem Gewichte enthalten und diese Flüssigkeiten einander das Gleichgewicht halten, die Höhe der Flüssigkeitssäulen im umgekehrten Verhältnisse zum specifischen Gewichte steht. Die Flüssigkeit, welche bei dieser Art von Lampen dem Oel das Gleichgewicht halten soll, muss specifisch schwerer sein als Oel, darf weder die Lampe noch das Oel angreifen und selbst einige Grade unter dem Gefrierpunkte des Wassers nicht erstarren. Als drückende Flüssigkeit ist Quecksilber, Kochsalzlösung, Melasse, Honig, Chlorcalciumlösung, Chlormagnesiumlösung u. s. w. vorgeschlagen worden.

Statische Lampen. Bei dieser Art von Lampen wird das Brennöl aus dem im Fusse der Lampe befindlichen Behälter durch das Gewicht eines festen Körpers oder durch den Druck eines im Oelbehälter nach und nach abwärts gehenden Kolbens in ein Steigrohr getrieben und auf diese Weise nach dem Brenner geführt. Im ersteren Falle bringt man das Brennöl in einen dichten Sack von Leder, Kautschuk, Wachstaffet oder in eine Blase, und diese biegsame Hülle in den leeren Behälter. Indem man nun auf die Oelhülle ein Bleigewicht wirken lässt, wird das Oel nach dem Brenner gehoben. Eine grosse Schwierigkeit bei der Construktion von statischen Lampen besteht in der genauen Regulirung der Oelzufuhr zum Brenner. — Die zweite Einrichtung, bei welcher ein abwärts gehender Kolben auf das in einem cylindrischen Behälter befindliche Oel drückt und dasselbe nach und nach durch ein enges Steigrohr nach dem Brenner treibt, ist als der Vorläufer der mechanischen Lampen zu betrachten und verdient insofern Erwähnung.

Mechanische Lampen.

Die mechanischen Lampen besitzen eine mechanische Vorrichtung, durch welche das Oel aus dem Gefäss im Fusse der Lampe zu dem Brenner und zwar in einer Menge gehoben wird, welche den Bedarf des Dochtes während der

Brennzeit übersteigt. Wenn mithin bei allen bisher betrachteten Lampen der Inhalt des Brenners eine ruhige Oelsäule bildet, die von oben nach unten stetig abnimmt oder von Zeit zu Zeit sich ergänzt, so bildet das Oel in den mechanischen Lampen einen continuirlich aufsteigenden Strom, welcher dem Dochte den zur Unterhaltung der Flamme nöthigen Oelbedarf liefert, und den Ueberschuss des Oeles an der Aussenseite des Brenners wieder in den Fuss der Lampe zurückführt.

Unter den mechanischen Lampen, die seit der allgemeinen Einführung der Erdöllampe allerdings völlig in den Hintergrund gedrängt worden, sind besonders zwei erwähnenswerth, nämlich

Uhrlampe. 1) Die Uhrlampe, Pumplampe oder Carcel-Lampe wurde 1800 von dem Lampenfabrikanten Carcel in Paris erfunden und später von anderen verbessert. Die Kraft, mit welcher das Oel aus dem im Fusse der Lampe befindlichen Gefässe durch eine selbstthätige Pumpe oder eine pumpenähnliche Vorrichtung ununterbrochen zu dem Brenner emporgehoben wird, wird von einer, in einem Federhause eingeschlossenen Uhrfeder ausgeübt. Zum Behufe ihrer Uebertragung ist ein uhrwerkähnliches Räderwerk vorhanden. Der Hebeapparat ist gewöhnlich eine wirkliche Pumpe mit Saug- und Druckwerk, jedoch gibt es auch Lampen, bei welchen die archimedische Schraube zum Heben des Oeles in Anwendung gebracht worden ist. In dem Sockel der Uhr ist das Oelgefäss mit der Pumpe und unter diesem das Uhrwerk; das Steigrohr, in welchem das Oel zum Brenner steigt, geht im Schafte der Säule nach oben. Der Oelbehälter und das Uhrwerk sind von einander durch einen horizontalen Boden getrennt. — Die Einrichtung der Pumpe ist der Art, dass sie, wie oben erwähnt, weit mehr Oel heraufpumpt, als zur Speisung der Flamme erforderlich ist. Dieses ununterbrochene Ueberfliessen bezweckt einestheils, dass es dem Dochte nie an Oel fehle, anderntheils, dass sowohl der Brenner als auch das aus ihm hervorragende Dochtende abgekühlt werde, sodass Verkohlung des Dochtes, welche die Capillarwirkung des Dochtes schwächen würde, ausgeschlossen ist. Das überfliessende Oel gelangt in den offenen Behälter zurück, um später wieder aufgepumpt zu werden. Das Räderwerk im Fusse der Lampe ist so beschaffen, dass es 12 bis 15 Stunden ununterbrochen fortgeht; in den ersten 7 bis 8 Stunden, in der Regel die längste Brennzeit an einem Abende, ist der Gang und mithin das Aufsteigen des Oeles im Steigrohr ziemlich gleichförmig.

Federlampe. 2) Die Federlampe (Moderateur-, Regulateur-Lampe, Kolbenlampe, Neocarcellampe). Seit der Erfindung der Federlampe durch Franchot im J. 1837, die sich durch grössere Einfachheit und Wohlfeilheit und dadurch auszeichnet, dass sie selten in Unordnung kommt, sind die Uhrlampen fast ganz in den Hintergrund gedrängt worden. Das Wesentliche der Federlampe ist, dass ein mit zweckmässiger Liederung versehener grosser Kolben sich auf die Oberfläche des Oeles in dem Oelbehälter legt, dieselbe mit Hülfe einer über ihm angebrachten gespannten Feder drückt und somit das Oel durch ein enges Steigrohr in den Brenner treibt. Fig. 376 (S. 924) zeigt eine Federlampe und zwar im oberen Theile in der Vorderansicht, im unteren Theile im Durchschnitt. In die aus Metall angefertigte Umhüllung ist im Fuss der Lampe das cylindrische Oelgefäss eingelöthet. Dieses dient zugleich als Stiefel für den Kolben *A*, aus einer flachen Scheibe mit einem nach unten gebogenen Lederrand bestehend, welcher letztere zugleich als Liederung und als Ventil dient. Von dem Kolben erhebt sich die messingene Kolbenstange *B*, welche auf dem grössten Theile ihrer Länge eingeschnittene Zähne hat, in welche die Zähne eines am Griffe *D* umzudrehenden Getriebes eingreifen. Auf diese Weise wird der Kolben nach aufwärts bewegt. Nach abwärts geht der Kolben durch den Druck der Spiralfeder, welche zwischen dem Kolben und dem oberen Ende der cylindrischen Lampensäule steht und sich oben gegen *E* stützt; sie ist so beschaffen, dass sie den Kolben bis auf den Boden des Oelbehälters hinabtreiben kann, ohne sich völlig ausgedehnt zu haben. Im nichtgefüllten Zustande ruht der Kolben auf dem Boden. Giesst man nun durch den am oberen Ende der Lampensäule befindlichen Trichter Oel ein, so sammelt sich dasselbe über dem Kolben *A* an. Wird derselbe nun durch Umdrehen von *D* nach aufwärts bewegt, so strebt die Erhebung des Kolbens zwischen ihm und dem Boden des Oelbehälters einen luftverdünnten Raum zu erzeugen; der äussere Atmosphärendruck drückt daher das Oel neben dem als Ventil dienenden Lederrand des Kolbens nach abwärts, bis nach und nach alles Oel unter den Kolben getreten ist. Sobald *D* nicht mehr festgehalten wird, fängt die Feder, welche durch die Erhebung des Kolbens zusammengepresst wurde, sofort an, mittels des Kolbens auf das Oel zu drücken. Der Lederkranz am Rande des Kolbens wird durch den Druck, den das Oel ausübt, dicht an die Wandung des Oelbehälters getrieben, so dass kein Oel entweichen kann. Der einzige Abflusskanal, welcher dem Oel gestattet ist, ist durch das Rohr *C*, welches oben mit dem Brenner verbunden ist. Die Feder ist genau gestellt und ihre Ausdehnung ist gleich dem Volumen des verbrennenden Oeles, daher immer ein gleiches Niveau erhalten bleibt. Hat nach mehrstündigem Brennen der Kolben den

Boden des Oelcylinders erreicht, so hört die Oelbewegung auf; man muss deshalb schon ehe dieser Zeitpunkt eintritt, die Lampe aufziehen, d. h. durch Umdrehung des Griffes *D* die Zahnstange *B* und mit ihr den Kolben heben, wodurch die Feder zusammengepresst, also gespannt wird. Wäre dem Oel das Aufsteigen in dem Steigrohre *C* ohne alle Hindernisse gestattet, so würde die Lampe nicht nur schnell erschöpft und das Wiederaufziehen in sehr kurzen Zeiträumen nöthig werden, ja es könnte sogar der Fall sein, dass das Oel aus dem Brenner, statt unmerklich überzufliessen, hastig hervorsprudelte. Um dies zu verhindern, ist an der Federlampe eine einfache Vorrichtung angebracht, durch welche die Geschwindigkeit des nach dem Brenner strömenden Oeles moderirt werden kann. Diese Vorrichtung, Moderateur genannt, besteht (Fig. 377 und 378) aus einer in der Mitte des Steigrohres *C* hängenden, nach unten sich etwas verjüngenden Nadel *G*, die oben rechtwinklig gebogen und an das innere Dochtrohr angelöthet ist. Der untere verschiebbare engere Theil des Rohres *C* steht nur beim höchsten Stande des Kolbens so, dass *G* auch in *C* steckt; beim Abwärtsgehen des Kolbens zieht *C* sich zurück, so dass *G* nicht mehr hineinreicht. Beim höchsten Kolbenstande übt die Feder auf den Kolben den grössten Druck aus, daher wird das Abwärtsgehen des Kolbens und das Aufwärtsströmen des Oeles zum Brenner anfangs schneller erfolgen, als später, wenn die Feder einen Theil ihrer Spannung verloren hat. Um nun diese Schwankungen in der Wirkung der Feder aufzuheben, wird im Anfang des Niederganges des Kolbens durch die Nadel *G* das Steigrohr verengert.

Fig. 376.

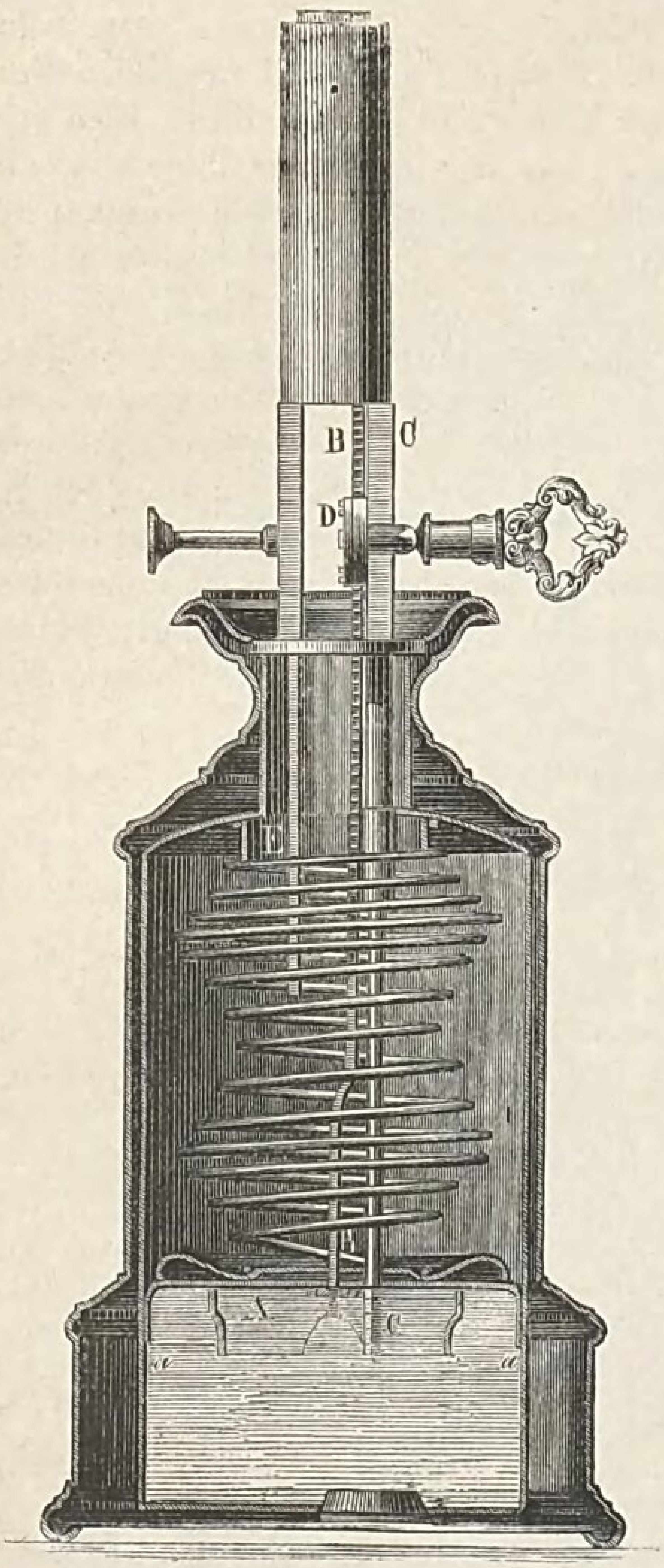
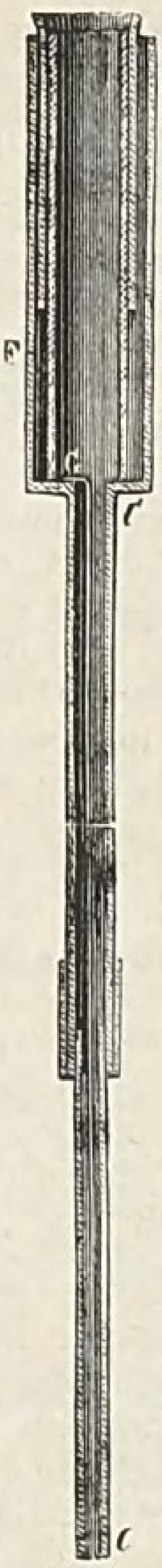


Fig. 377.



Fig. 378.



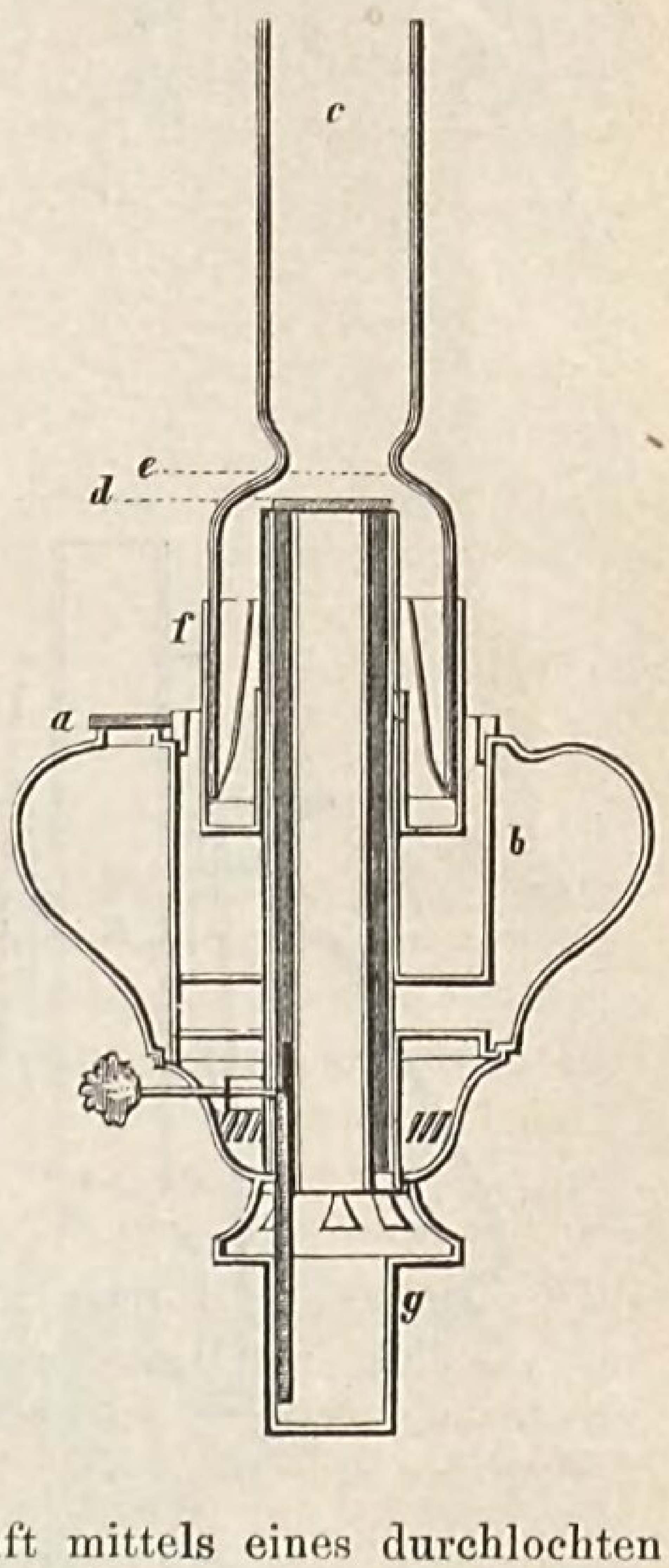
Solaröl- und Erdöllampen.

3) Die Erdöllampen[1]). Die Mineralöle, welche unter dem Namen Solaröl, Pyrogen, raffinirtes Photogen, Petroleum, Petrosolaröl, Kerosin, Pitt-Oel u. s. w. seit dem Jahre 1858 nach und nach das Rüböl in den Hintergrund gedrängt haben, werden nur in Sauglampen verbrannt, bei denen entweder das Oelgefäss für das Leuchtmaterial unterhalb des Dochtes oder ähnlich den Sturzlampen seitlich davon sich befindet. Mechanische Lampen, namentlich

1) Vgl. J. 1880. 848; 1881. 1015; 1883. 1260; 1884. 1286.

die Moderateurlampe, sind für Erdöl nicht zu brauchen, weil beiden Oelen die Fettigkeit abgeht und sie deshalb nicht die Elasticität und Weichheit des Leders am Kolben, welches zugleich als Liederung und als Ventil dient, zu erhalten vermögen. Bei der Sauglampe wirkt die dünnflüssige Beschaffenheit der Mineralöle in Folge des dadurch erleichterten Aufsteigens in den Capillarröhren des Dochtes vortheilhaft ein; durch das Sinken des Standes im Behälter wird keine merkliche Abnahme der Flamme verursacht. Bei dem Kohlenstoffgehalt der neuen Leuchtstoffe ist zum rauch- und russfreien Verbrennen eine kräftige Zufuhr von atmosphärischer Luft erforderlich; diese wird vermittelt durch ein geeignetes Zugglas, ferner dadurch, dass der Docht nur äusserst wenig aus dem Brenner hervorragt, und endlich durch Aufsetzen einer gewölbten Messingkapsel, welche in der Mitte mit einer Oeffnung versehen ist, etwas länger und breiter als die Mündung des Dochtrohres (mit flachem Dochte); unter der Wölbung findet eine Vermengung der Luft mit den brennenden Dämpfen des Mineralöles statt, worin das Mittel zur stärkeren Luftzufuhr und Verhinderung des Russens liegt. Zum Verständniss der Construktion der Solar- und Petroleumlampen ist das Eine nie ausser Augen zu lassen, dass alle diese Lampen in Folge des verhältnissmässig niedrigen Siedepunktes der genannten Leuchtstoffe in erster Linie D a m p f l a m p e n sind, d. h. es verbrennen in denselben die Dämpfe, die sich in der Nähe des Brenners aus der Flüssigkeit, ohne dass dieses eine Zersetzung erleidet, bilden, während bei den Oellampen Zersetzungsprodukte in der Flamme zur Verbrennung kommen, die erst bei weit höherer Temperatur sich bilden, als die Dämpfe aus Petroleum. Man hat daher, um selbst die Möglichkeit der Explosion zu entfernen, bei allen diesen Lampen Vorkehrungen zu treffen, dass die Flüssigkeiten in dem Gefässe sich nicht erwärmen. Namentlich sucht man den die Flamme speisenden Luftstrom zur Abkühlung des Brenners heranzuziehen.

Fig. 379.



Von den unzähligen Constructionen von Erdöl- und Solaröllampen sei zunächst die von R. D i t m a r (in Wien) beschrieben. Dieselbe besteht (Fig. 379) aus einem metallenen Oelbehälter *b*, welcher ringförmig die Dochtröhre umgibt und mit dieser nur durch eine horizontale Röhre in Verbindung steht, um das Oel dem Docht zuzuführen. Eine mit einer durchbohrten Schraube verschlossene Oeffnung *a* dient zum Einfüllen des Oeles in den Behälter *b*. Die Lampen haben einen runden Docht und doppelten Luftzug, sie sind ferner mit eingezogenem Glascylinder *c* versehen, dessen Träger *f* verschiebbar ist, um jenem eine passende Stellung zu geben, weil dadurch die Wirkung der Flamme theilweise bedingt ist. Die Einbiegung des Glases soll so über dem Dochtende stehen, wie dies die Linien *d* und *e* andeuten, so dass der grössere Theil der leuchtenden Flamme, die im Ganzen ungefähr 6 bis 8 Centim. hoch brennen soll, sich über der Einbiegung des Glases befindet. Steht das Glas zu hoch, so brennt das Oel roth; steht es zu tief, so wird die Flamme klein und unansehnlich. Der Oelbehälter erwärmt sich während der ganzen Brennzeit nicht erheblich, weil er bei seiner ringförmigen Gestalt eine grosse Oberfläche hat, die in Folge der starken Luftströmung, welche durch das Brennen selbst bedingt ist, fortwährend mit kalter Luft in Berührung steht. Eine bedeutendere Dampfbildung ist deshalb bei diesen Lampen nicht zu befürchten.

Bei der namentlich für schwere Oele bestimmten Lampe von S c h u s t e r und B ä r in Berlin wird die Luft mittels eines durchlochten Kastens *e*, eines im Innern der Brandröhre befindlichen Luftrohres *v* und des durch-

lochten Stieles einer Brandscheibe *f* zugeführt. Da die Brandscheibe und das obere Ende des Luftrohres sich nach dem Anzünden des Dochtes schnell erwärmen, so wird kalte Luft in kräftigem Strome angesaugt; diese letztere wirkt auch abkühlend auf die übrigen Brennertheile und die Dochthülsen, so dass explosionsfähige Gase sich nicht entwickeln und die Dochte längere Zeit ihre Saugkraft bewahren. Dieser Brenner gibt mit Solaröl oder dem sogen. Kaiseröl eine helle, weisse, ruhige und völlig geruchlose Leuchtflamme (vgl. Fig. 380 und 381).

Die in neuester Zeit in den Handel kommenden sog. Reichslampen geben bis 130 Kerzen Leuchtkraft. Dieselbe unterscheidet sich dadurch von den sonst üblichen Erdöllampen dass das Luftzuführrohr *G* Fig. 382 mitten durch das Oelgefäss *F* mit

Fig. 380.

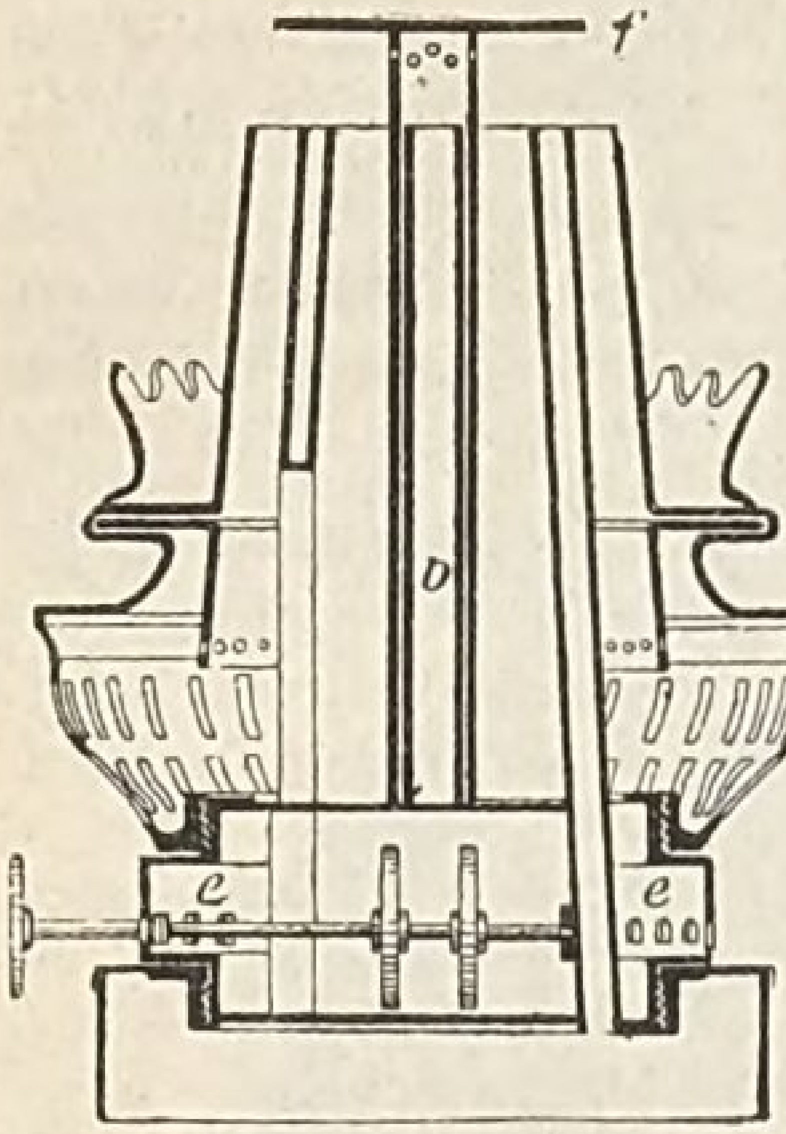


Fig. 381.

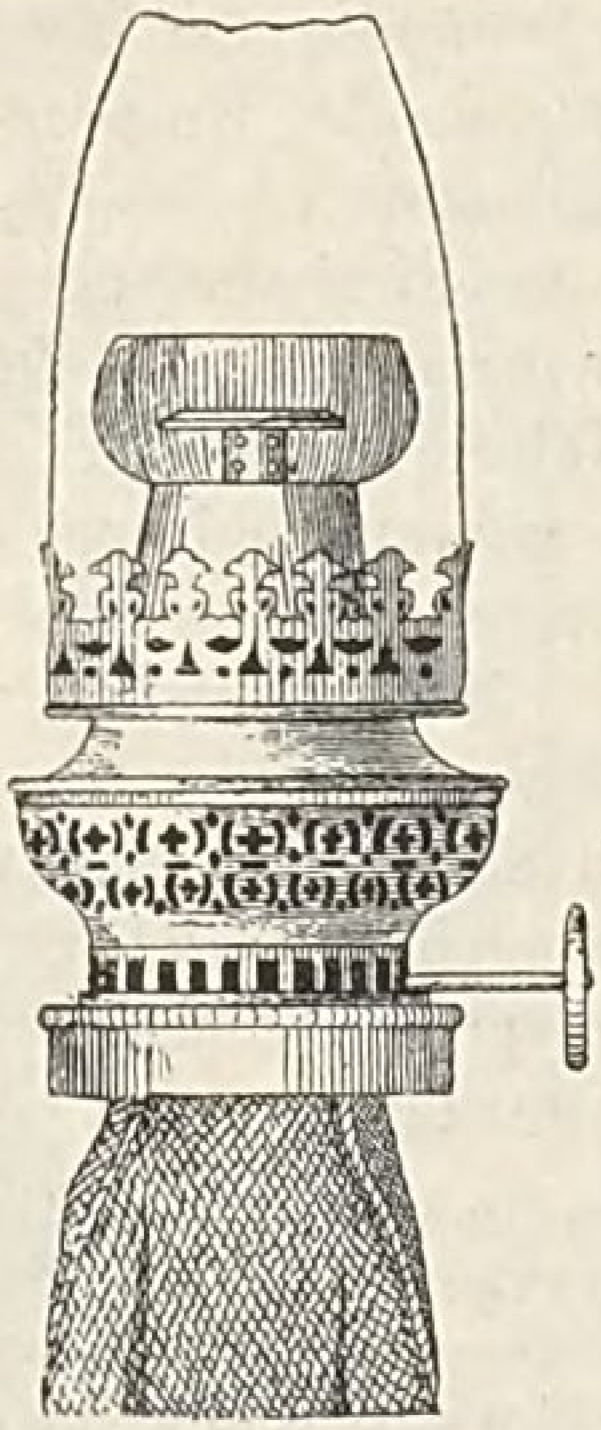


Fig. 382.

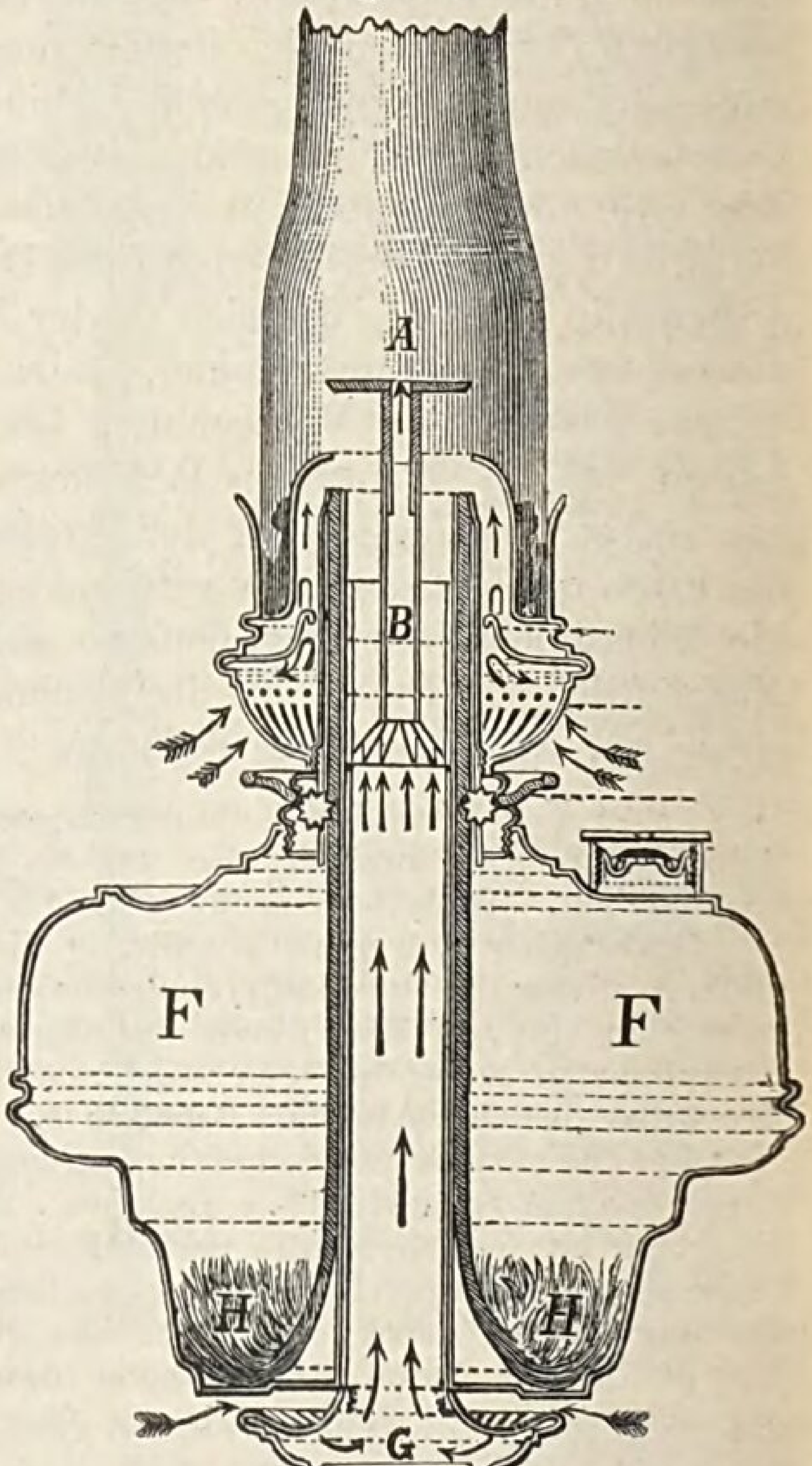


Fig. 383.

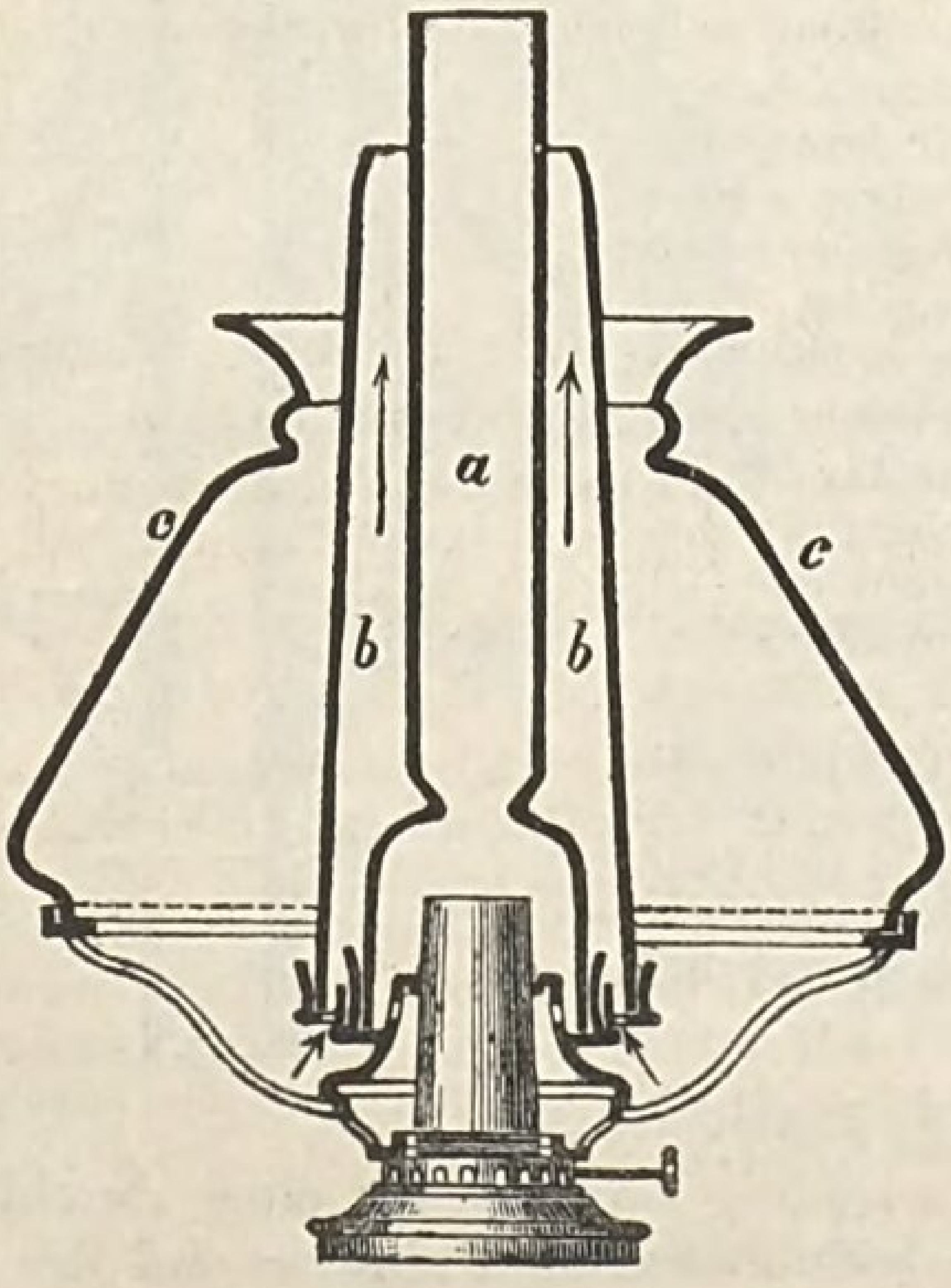
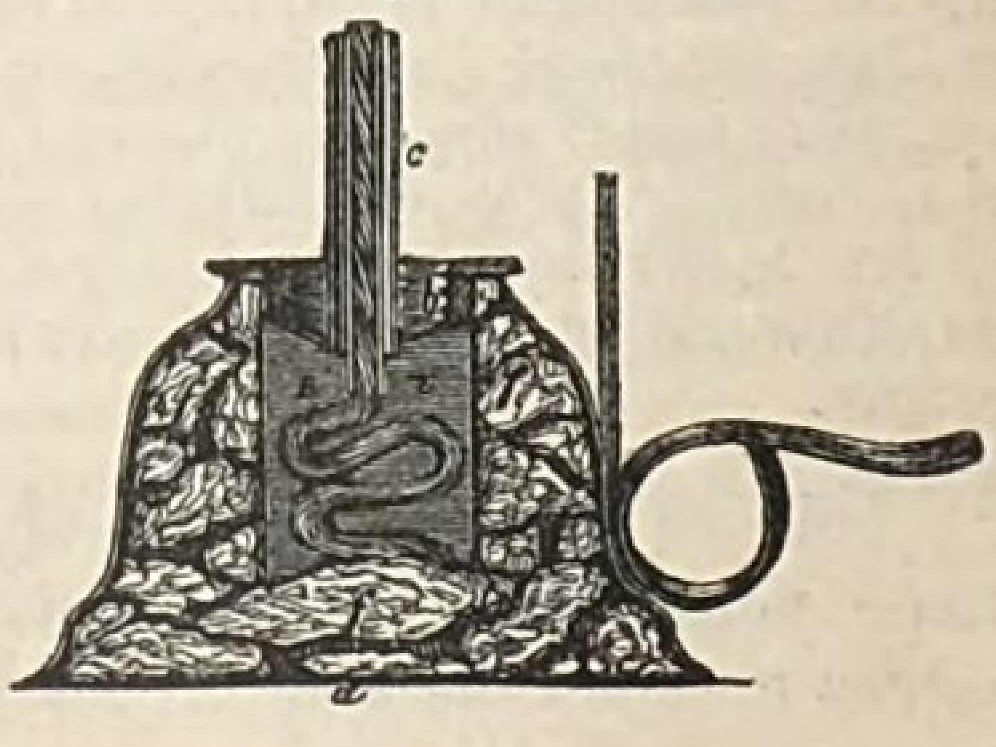


Fig. 384.



Docht *H* geht. Der sternförmige Einsatz *B* mit Brandscheibe *A* regeln die Luftvertheilung.

Bei Arbeitslampen kommt auch die strahlende Wärme in Betracht. Schuster und Bär umgeben daher bei ihrer sogenannten hygienischen Normallampe den gewöhnlichen Cylinder *a* (Fig. 383) mit einem weiteren Cylinder *b*, so dass in Folge der durch die zwischen beiden aufsteigenden Luft bewirkten Wärmeabführung die Kuppel *c* kühl gehalten wird.

Bezügliche Messungen von F. Fischer ergaben nun, dass während die Temperatur zwischen Cylinder und oberer Kuppelöffnung bei einem kleinen Rundbrenner von 4 Kerzen 54°, bei einem grösseren von 14 Kerzen 65° betrug, das durch Asbest von dem inneren Cylinder getrennte Thermometer zwischen dem Cylinder *a* und *b* bei 20 Kerzen 111°, zwischen Kuppel und äusserem Cylinder nur 42° zeigte. Es wurde nun zur annähernden Bestimmung der strahlenden Wärme ein Geisler'sches Normalthermometer, dessen kleines Quecksilbergefäss mit Tusche etwas geschwärzt war, 15 Centim. vom Cylinder *a* neben der Kuppel aufgehängt, zur Bestimmung der Lufttemperatur daneben ein gleiches Thermometer, welches durch eine Asbestplatte vor strahlender Wärme geschützt war. Bei 21,5° Lufttemperatur zeigte das geschwärzte Thermometer im Mittel 22,4°, nach Wegnahme des grossen Cylinders *b* 23,5°, nach Entfernung der Kuppel aber 29,1°, somit Temperaturunterschiede von 0,9, 2 und 7,6°. Der Doppelcylinder mässigt somit in der That die Wärmestrahlung der Lampenkuppel, nachdem diese selbst bereits den grössten Theil der von der Flamme gelieferten strahlenden Wärme zurückgehalten hat, wobei sie allerdings auch etwa 60 Proc. der Lichtstrahlen abhält, was jedoch bei Arbeitslampen weniger in Betracht kommt, da hier namentlich die von der inneren Fläche der Kuppel reflectirten Lichtstrahlen in Frage kommen (J. 1883. 1233).

Bereits seit dem J. 1872 hat derselbe bei seiner Arbeitslampe über den gewöhnlichen Kniffcylinder einen schwachblauen weiteren Cylinder (von einem Argandbrenner) gestellt. Die Leuchtkraft wird dadurch von 11 auf 10 Kerzen vermindert, das Licht aber angenehmer fürs Auge und die strahlende Wärme 15 Centim. vom inneren Cylinder wird auf etwa 0,3° ermässigt, während sie ohne blauen Cylinder 1,8° und nach Wegnahme der Kuppel 4,2° betrug. 5 Centim. von einer englischen Normalwalrathkerze zeigte das Thermometer 5,1° über Lufttemperatur, nach Einschieben einer dünnen farblosen Glasscheibe 3,5°, einer schwach blauen Scheibe 3,0°.

Ligroïnlampe. Die Ligroïn- oder Schwammlampe, welche in der Mitte der fünfziger Jahre aufkam, besteht aus einer Lampe aus Messingblech *a* (Fig. 384), welche die Form einer abgestumpften Pyramide hat und ist oben mit einem aufgeschraubten Deckel *b* versehen. In dem Deckel befindet sich die Brennerröhre *c*, welche den dicht eingepassten Baumwolldocht enthält. Das Innere der Lampe ist mit Waschschwamm *f* ausgefüllt, welcher das Ligroïn oder einen ähnlichen flüchtigen Kohlenwasserstoff absorbirt enthält. Es lässt sich demnach die Lampe hinreichend mit flüssigem Brennstoff füllen, ohne dass derselbe beim Umkehren der Lampe wieder herauslaufe. Diese Lampen, von welchen in letzter Zeit verschiedene Construktionen aufgetaucht sind, haben sich nicht einbürgern wollen.

III. Beleuchtung mit Gas.

Allgemeines und Geschichtliches. Die Beobachtung, dass aus fossiler Kohle bei höherer Temperatur brennbare Gase sich bilden, ist schon mehrere Jahrhunderte alt, wusste man ja schon seit den ältesten Zeiten, dass in dem Haushalte der Natur in den Stein- und Braunkohlenflötzen und auch aus Steinsalzlagern und Petroleumschichten entzündliche Gase in reichlicher Menge sich entwickeln, welche als Gasquelle an die Oberfläche der Erde gelangen.

Der Boden mancher Gegenden enthält dieses Gas in solcher Menge, dass es ausreicht, ein Rohr in den Boden zu stossen, um sogleich das Ausströmen eines Gasstromes zu bewirken, der zur Beleuchtung benutzt werden kann. In der Nähe von Fredonia im Staate New-York liefert die Natur eine vollständige Beleuchtungsanstalt, wie wir sie in den Städten nur mit grossem Aufwand künstlich schaffen. Beim Abbrechen einer Mühle, deren Mauerwerk theilweise in den kleinen Fluss Canadaway reichte, nahm man aus dem Wasser aufsteigende Blasen von Kohlenwasserstoffgas wahr. Als man nun Bohrversuche anstellte und in gewisser Tiefe eine Lage bituminösen Kalkes getroffen hatte, brach durch die Oeffnung das Gas hervor, das gesammelt wird und, in Röhren nach allen Theilen des Ortes geleitet, zur Beleuchtung dient. Das Gas ist nach Fouqué ein Gemenge von Sumpfgas (CH_4) mit Aethan (Aethylwasserstoff C_2H_6). Das

Gas, welches beim Bohren der Oelbrunnen in den westlichen Staaten der Union, namentlich in der Gegend von Pittsburg, sich oft in reichlicher Menge entwickelt, wird gegenwärtig an mehreren Orten für Beleuchtungs- und Heizungszwecke (zum Puddeln, zum Brennen des Porzellans und versuchsweise auch in der Hohöfnerei) verwendet. So werden z. B. die Städte Erie-City, Cleveland u. a. und mehrere Leuchtthürme am *Lake Erie* mit natürlichem Gas beleuchtet, welches in besonderen Brunnen aufgefangen wird; ein Brunnen gibt täglich 500 bis 600 Kubikmeter Gas. Das Gas der pennsylvanischen Gasbrunnen ist nach den Analysen von S. P. Sadtler (1876) wesentlich ein Gemisch von Sumpfgas mit Aethylen und Wasserstoffgas. Im Marmaroscher Comitate, in der Szlatinaer Steinsalzgrube entwickelt sich, ungefähr 90 Meter unter Tag, Leuchtgas aus Spalten einer Schicht thonigen Mergels, die zwischen Steinsalzbänken eingeschlossen ist. Diese Erscheinung war schon im J. 1770 bekannt. Wie in Fredonia und Cleveland das von der Natur gelieferte Gas zur Beleuchtung des Ortes dient, so benutzt man dasselbe zu Szlatina, um die tiefsten Grubenräume zu beleuchten. Das Stassfurter Steinsalzlager liefert gleichfalls, obwohl in unerheblicher Menge, brennbare Gasarten. Der Missionär Imbert berichtet aus der Provinz Szu Tchhouan in China, wo man zahllose Bohrlöcher nach Steinsalz von 300 Meter Tiefe niedergestossen hat, dass viele dieser Bohrlöcher Ausströmungen von Leuchtgas zeigen, die zum Theil mit heftigem Getöse verbunden sind. Bambusröhren leiten das Gas in jede beliebige Entfernung. Man benutzt es zur Beleuchtung von Strassen und grossen Hallen, sowie als Brennmaterial in den Salinen. Den grossartigsten, hierher gehörenden Erscheinungen ist das „Feuerfeld" bei Baku, auf der Halbinsel Apscheron an der Westküste des Caspissees beizuzählen, wo an mehreren Punkten perennirende Ausströmungen von Kohlenwasserstoffgas stattfinden. Das Gas steigt am häufigsten aus einem dürren, steinigen Boden auf, wo ehemals ein Tempel stand. Der Tradition nach soll das Gas schon mehrere Tausend Jahre sich entwickelt und gebrannt haben. Aehnliche Feuer findet man in Kurdistan, bei Arbela in Mesopotamien, zu Chitta-Gong in Bengalen und anderen Orten des asiatischen Continents.

Gas aus Steinkohlen. Schon in den Jahren 1727 bis 1739 beobachteten Clayton und Hales das Entweichen von Gas beim Erhitzen von Steinkohlen; später (1767) zeigte der Bischof Landlaff, dass sich die brennbare Luft durch Röhren überall hinleiten lasse; es benutzte sogar der Professor der Chemie Pickel in Würzburg schon 1786 aus Knochen erzeugtes Gas zur Beleuchtung seines im Garten des Juliushospitals befindlichen Laboratoriums. Ungefähr um die nämliche Zeit stellte der Earl von Dundonald auf seinem Landsitze Culross-Abtei Versuche zur Anwendung des Steinkohlengases an. Ursprünglich handelte es sich um die Gewinnung von Steinkohlentheer als Nebenprodukt der Koksbereitung. Die Arbeiter hatten in die Kühlvorlage, in welcher sich der Theer absetzt, eiserne Röhren eingekittet und pflegten das aus diesen Röhren entweichende Gas des Nachts anzuzünden und die Flamme des Gases zur Beleuchtung zu benutzen. Der Lord selbst verbrannte das Gas in der Abtei als Gegenstand der Curiosität. Der Anfang der eigentlichen Gasbeleuchtung stammt vom Jahre 1792, wo Murdoch sein Haus und seine Werkstätte zu Redruth in Cornwall mit aus Steinkohlen erhaltenem Gase erleuchtete. Sein Verfahren wurde aber erst etwa 10 Jahre später bekannt, weshalb denn die Franzosen ihrem Landsmann Lebon, der 1801 mit einem aus Holz gewonnenen Gase seine Wohnung nebst Garten erleuchtete, diese Erfindung zuschreiben. Die erste Gasbeleuchtung im Grossen wurde 1802 von Murdoch in der Maschinenfabrik von Watt u. Bolton in Sohofoundry bei Birmingham und 1804 in einer bedeutenden Spinnerei zu Manchester ausgeführt. Von nun an fand die Gasbeleuchtung immer weitere und grossartigere Anwendung und ist in London unter allen Städten am umfassendsten geworden. Lange Zeit wurde die neue Beleuchtungsart ausschliesslich auf Fabriken und ähnliche Anlagen angewendet, bevor sie in dem eigentlichen bürgerlichen Leben Eingang fand. Dies war der Fall i. J. 1812, in welchem Londons Strassen mit Gas beleuchtet wurden. Im J. 1824 wurde in Hannover die Gasbeleuchtung eingeführt, dann folgten die anderen Städte des Festlandes.

Das Princip der Gasbeleuchtung ist ganz dasselbe wie das der übrigen Beleuchtungsmethoden, da es, wissenschaftlich gesprochen, keine andere Beleuchtung als Gasbeleuchtung gibt. Wenn man in Erwägung zieht, dass in dem brennenden Dochte das Leuchtgas aus dem Leuchtmaterial erzeugt und fast in demselben Augenblicke verbrannt wird, so unterscheidet sich die Beleuchtung mit Oel (Rüböl, Solaröl und Erdöl), Wachs, Paraffin oder Stearinsäure von der Gasbeleuchtung nur durch den Ort der Gaserzeugung und durch die Zeit der Verbrennung. In dieser Beziehung könnte man die Gasbeleuchtung einen Rückschritt und die Bemerkung eine treffende nennen: „Wäre die Gasbeleuchtung die ursprüngliche oder hätte man später die Kerze oder die Lampe erfunden, in welcher die complicirten Operationen der Gasfabriken gewissermaassen zu einem Mikrokosmos selbstthätig und selbstregulirend verschmolzen sind, so würde man diese Erfindung sicher zu den grössten unseres Jahrhunderts rechnen und als einen Triumph der Intelligenz preisen." Wollte man Leuchtgas aus Oel oder aus Wachs oder aus Stearinsäure und Paraffin darstellen, so wäre der Ausspruch gerechtfertigt, so aber wendet man, abgesehen

von der Verwendung des Wassers zur Erzeugung von Wassergas, Materialien wie Steinkohle, Holz, Torf, Fabrikrückstände u. s. w., überhaupt Substanzen zur Gaserzeugung an, die für sich nie als Leuchtmaterialien benutzt werden können. Ausserdem ist wohl zu berücksichtigen, dass bei dem gegenwärtigen Stand der Dinge die Steinkohlengasanstalten, sowie die Holzgasfabriken auch Verkokungsanstalten sind, welche durch den Verkauf von Koks und Kohle und die Verarbeitung der Nebenprodukte (Ammoniakwasser, Cyancalcium, Schwefel der Laming'schen Masse, Kohlentheer) häufig einen erklecklichen Nebengewinn beziehen.

Rohmaterialien der Gasbeleuchtung. Die Rohstoffe zur Gaserzeugung sind Steinkohlen, Bogheadkohle, Holz, Harz, Fett, Oel, Erdöl, Mineralöl und Wasser. Das aus diesen Stoffen erzeugte Gas wird je nach der Substanz, welche zu seiner Darstellung dient, Kohlengas, Bogheadgas, Holzgas, Oelgas, Petroleumgas, Mineralölgas und Wassergas genannt.

Steinkohlengas. I. Steinkohlengas. Unter denjenigen backenden Kohlen, welche man schlechtweg Gaskohlen nennt, zeichnet sich die Cannelkohle aus, welche nur in einigen Gegenden des britischen Reiches, so z. B. in Lancashire im Norden Englands und auch in Schottland in der Nähe von Glasgow gefunden wird. Der Name rührt von der hellen Flamme her, mit welcher sie brennt. Aermere Volksklassen verrichten beim Scheine derselben ihre häuslichen Geschäfte; nun heisst *Candle* eine Kerze, also Kerzenkohle. Der Cannelkohle stehen die Kohlen von Newcastle, die Bogheadkohle und die böhmische Blattelkohle, von der weiter unten die Rede sein wird, sehr nahe. In Frankreich und Belgien wendet man die Kohle von Mons und Commentry, in Deutschland sächsische und schlesische, oberfränkische (Stockheimer) und pfälzische (vom Saarbecken), englische und rheinische oder westfälische Kohlen an.

Produkte der Kohlendestillation. Die Bestandtheile der drei Produkte der Steinkohlendestillation sind folgende.

I. Koks.
- Kohlenstoff 90 bis 95
- Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Asche 10 bis 5

II. Ammoniakwasser.

Hauptbestandtheile	Kohlensaur. Ammon	$2(NH_4)_2CO_3$
	Schwefelammon	$(NH_4)_2S$
Nebenbestandtheile	Chlorammon	NH_4Cl
	Cyanammon	NH_4CN
	Schwefelcyanammon	NH_4CNS

III. Theer (nach Schultz u. A.):

Name	Formel	Schmelzpunkt °	Siedepunkt °
1. Neutrale Verbindungen. A. Kohlenwasserstoffe.			
1. Fettkörperreihe.			
Crotonylen	C_4H_6	flüssig	25
Amylen	C_5H_{10}	„	30
Hexylen	C_6H_{12}	„	71
Kohlenwasserstoff	C_6H_{10}	„	85
O. Jacobsen's Kohlenwasserstoff	?	„	150
Paraffin	?	fest	etwa 400
2. Aromatische Reihe.			
Benzol	C_6H_6	+3	81
Toluol	C_7H_8	flüssig	111
Orthoxylol	C_8H_{10}	„	141
Metaxylol	„	„	141
Paraxylol	„	15	137
Styrol	C_8H_8	flüssig	146
Mesitylen	C_9H_{12}	„	163
Pseudocumol	„	„	166

Gruppe	Untergruppe	Name	Formel	Schmelzpunkt °	Siedepunkt °
1. Neutrale Verbindungen.	A. Kohlenwasserstoffe.	Terpen	$C_{10}H_{16}$	flüssig	171
		Cymol	$C_{10}H_{14}$	„	175
		Naphtalinhydrür	$C_{10}H_{10}$	„	205
		Naphtalin	$C_{10}H_8$	80	217
		α-Methylnaphtalin	$C_{11}H_{10}$	—	243
		β-Methylnaphtalin	„	32,5	241,5
		Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	71	254
		Berthelot's Kohlenwasserstoff	?	85	260
		Acenaphten	$C_{12}H_{10}$	99	280
		Fluoren	$C_{13}H_{10}$	113	294
		Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	100	340
		Fluoranthen	$C_{15}H_{10}$	109	über 360
		Pseudophenanthren	$C_{16}H_{12}$	115	„
		Anthracen	$C_{14}H_{10}$	213	„
		Methylanthracen	$C_{15}H_{12}$	200	„
		Pyren	$C_{16}H_{10}$	119	„
		Chrysen	$C_{18}H_{12}$	250	„
		Chrysogen	?	290	„
		Parachrysen	?	320	„
	B. Andere neutrale Verbindungen des Steinkohlentheers.	Schwefelkohlenstoff	CS_2	flüssig	47
		Aethylalkohol	C_2H_6O	„	78
		Acetonitril	C_2H_3N	„	82
		Wasser	H_2O	0	100
		Carbazol	$C_{12}H_9N$	238	355
		Phenylnaphtylcarbazol	$C_{16}H_{11}N$	330	über 440
		Thiophen	C_4H_4S	—	84
2. Säuren.		Schwefelwasserstoff	H_2S	—	—
		Blausäure	CNH	—	—
		Kohlensäure	CO_2	—	—
		Essigsäure	$C_2H_4O_2$	17	119
		Carbolsäure	C_6H_6O	42	182
		Orthokresol	C_7H_8O	31	188
		Metakresol	C_7H_8O	flüssig	201
		Parakresol	C_7H_8O	36	199
		Xylenol	$C_8H_{10}O$	—	—
		α-Pyrocressol	$C_{28}H_{26}O_2$	—	195
		β-Pyrocressol	$C_{28}H_{26}O_2$	—	124
		γ-Pyrocressol	$C_{28}H_{26}O_2$	—	104
3. Basen.		Ammoniak	NH_3	Gas	—
		Pyridin	C_6H_5N	flüssig	115
		Pyrrol	C_4H_5N	„	126
		α-Picolin	C_6H_7N	„	134
		Lutidin	C_7H_9N	„	154
		Collidin	$C_8H_{11}N$	„	179
		Anilin	C_6H_7N	„	182
		Parvolin	$C_9H_{13}N$	„	188
		Corindin	$C_{10}H_{15}N$	„	211
		Rubidin	$C_{11}H_{17}N$	„	230
		Chinolin	C_9H_7N	„	239
		Chinaldin	$C_{14}H_9N$	„	240
		Viridin	$C_{12}H_{19}N$	„	251
		Lepidin	$C_{10}H_9N$	„	257
		Cryptidin	$C_{11}H_{11}N$	„	274
		Acridin	$C_{12}H_9N$	107	über 360

		Bestandtheil	Formel
Asphalt bildende Bestandtheile		Anthracen	
		Brandharze	
		Kohle	
IV. Leuchtgas. Leuchtende Bestandtheile oder Lichtgeber.	Gase	Acetylen	C_2H_2
		Aethylen	C_2H_4
		Propylen	C_3H_6
		Butylen	C_4H_8
	Dämpfe	Allylen	C_3H_4
		Crotonylen	C_4H_6
		Teren	C_5H_8
		Benzol	C_6H_6
		Thiophen	C_4H_4S
		Styrolen	C_8H_8
		Naphtalin	$C_{10}H_8$
		Methylnaphtalin	$C_{11}H_{10}$
		Fluoren	$C_{13}H_{10}$
		Fluoranthen	$C_{15}H_{10}$
		Propyl	C_3H_7
		Butyl	C_4H_9
Verdünnende Bestandtheile oder Lichtträger		Wasserstoff	H_2
		Sumpfgas (Methan)	CH_4
		Kohlenoxyd	CO
Verunreinigende Bestandtheile		Kohlensäure	CO_2
		Ammoniak	NH_3
		Cyan	CN
		Cyanmethyl	C_2H_3N
		Schwefelcyan	CNS
		Schwefelwasserstoff	SH_2
		Geschwefelte Kohlenwasserstoffe, ferner auch Schwefelkohlenstoff	CS_2
		und wahrscheinlich auch Kohlenoxysulfid	COS
		Stickstoff	N

Die Bereitung des Kohlengases. **Darstellung des Leuchtgases.** Die Darstellung des rohen Leuchtgases geschieht durch trockene Destillation der Steinkohlen. Diese Destillationsapparate, deren sich die Gastechnik zur Gasbereitung bedient, heissen

Retorten. **Retorten.** Die ersten Leuchtgasretorten waren Cylinder von *Gusseisen*. Der Umstand aber, dass sich die eisernen Retorten zu leicht abnutzen, auch kostspielig in der Anschaffung waren, gab die Veranlassung der Einführung der *thönernen* Retorten; man verwendet meist solche, welche ungefähr 100 Kilogrm. Kohlen zu fassen vermögen und von diesen etwa zur Hälfte des inneren Raumes angefüllt werden; sie sind meist 2 bis 3 Meter lang.

Die Vorzüge der Thonretorten gegenüber den eisernen sind besonders darin zu suchen, dass erstere viel besser eine höhere Destillationstemperatur ertragen, wodurch der Process der Gasentwickelung abgekürzt wird, ferner, dass sie in der Anschaffung wohlfeiler sind und eine längere Dauer als die gusseisernen Retorten haben. Die Thonretorten erfordern jedoch im Betriebe sorgsamere Ueberwachung. Auch die Form und die Grösse der Retorten ist von Einfluss auf die Gasausbeute. Anfangs machte man die Retorten im Querschnitt kreisförmig oder viereckig; gegenwärtig gibt man dem ovalen Querschnitt den Vorzug.

Der Verschluss der Retorte. Der Deckel, welcher zum Verschluss des offenen Retortenendes dient, wird nicht an die Retorte, sondern an ein Mundstück oder einen Kopf aus Gusseisen befestigt, welcher mit der Retorte mit Flantschen und Schrauben verbunden ist. Auch bei den thönernen Retorten ist das Mundstück von Gusseisen. Die Wand der Thonretorte ist am Rande verstärkt und in diesem Theile sind in die Thonmasse 6 oder 8 eiserne Bolzen eingesenkt, deren aus dem Thon hervorragende Theile Schraubenspindeln vorstellen. Letztere werden durch Oeffnungen in den Flantschen des eisernen Kopfes hindurchgesteckt und auf der anderen Seite

durch Schraubenmuttern angezogen. Zum Dichten der Fugen zwischen Retorte und Kopf dient eine Mischung aus Eisenfeile und Gyps, welche mit Salmiaklösung zu einem Brei angerührt wird. Auf dem oberen Theile des Mundstückes ist ein Stück Gasrohr mit der dazu gehörigen Flantsche aufgegossen, auf welchen das Rohr zur Leitung des Gases in der Vorlage aufgesetzt wird.

Retortenofen. Retortenofen. Die Retorten werden wagerecht in den Retortenofen (Gasofen) (Fig. 385 S. 933) in der Art eingemauert, dass der Hals der Retorten frei bleibt. Die Anzahl der Retorten in einem Ofen beträgt in grösseren Gasfabriken 5 bis 7, doch gibt es auch Oefen mit 12 und 13 Retorten.

Fig. 386 u. 387 geben ein Bild eines älteren Gasofens mit fünf Retorten, welcher zu gleicher Zeit einen Ofen mit sieben Retorten darstellt, wenn man sich die unteren beiden, in punktirten Linien gezeichneten Retorten noch eingelegt denkt. Dieselben sind offen *B*, geschlossen *P*, mit Aufsteigeröhren *D*, Vorlage *G*, Feuerraum *A*, Rost *a*, Aschenraum *C*, Ofen-

Fig. 386.

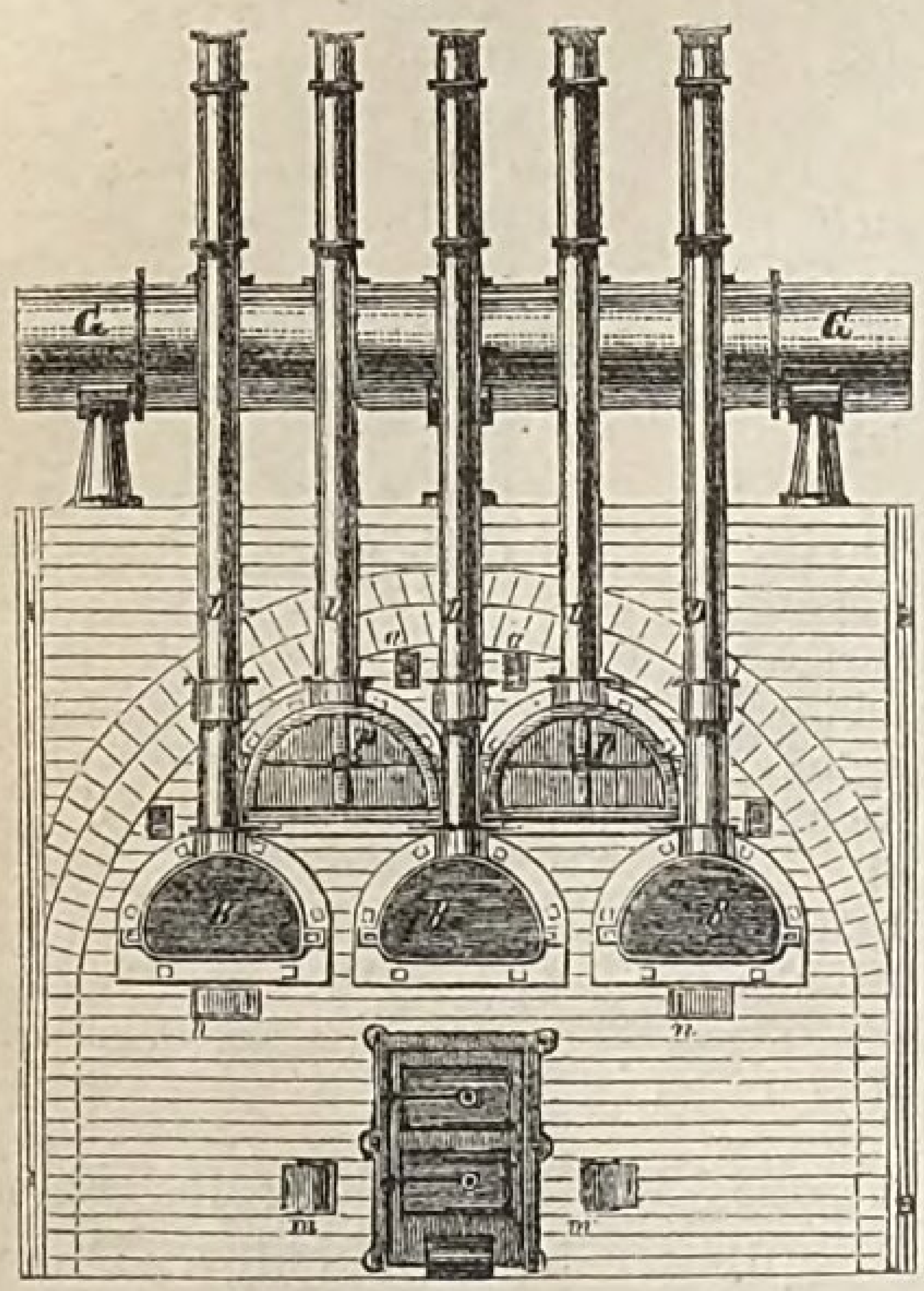
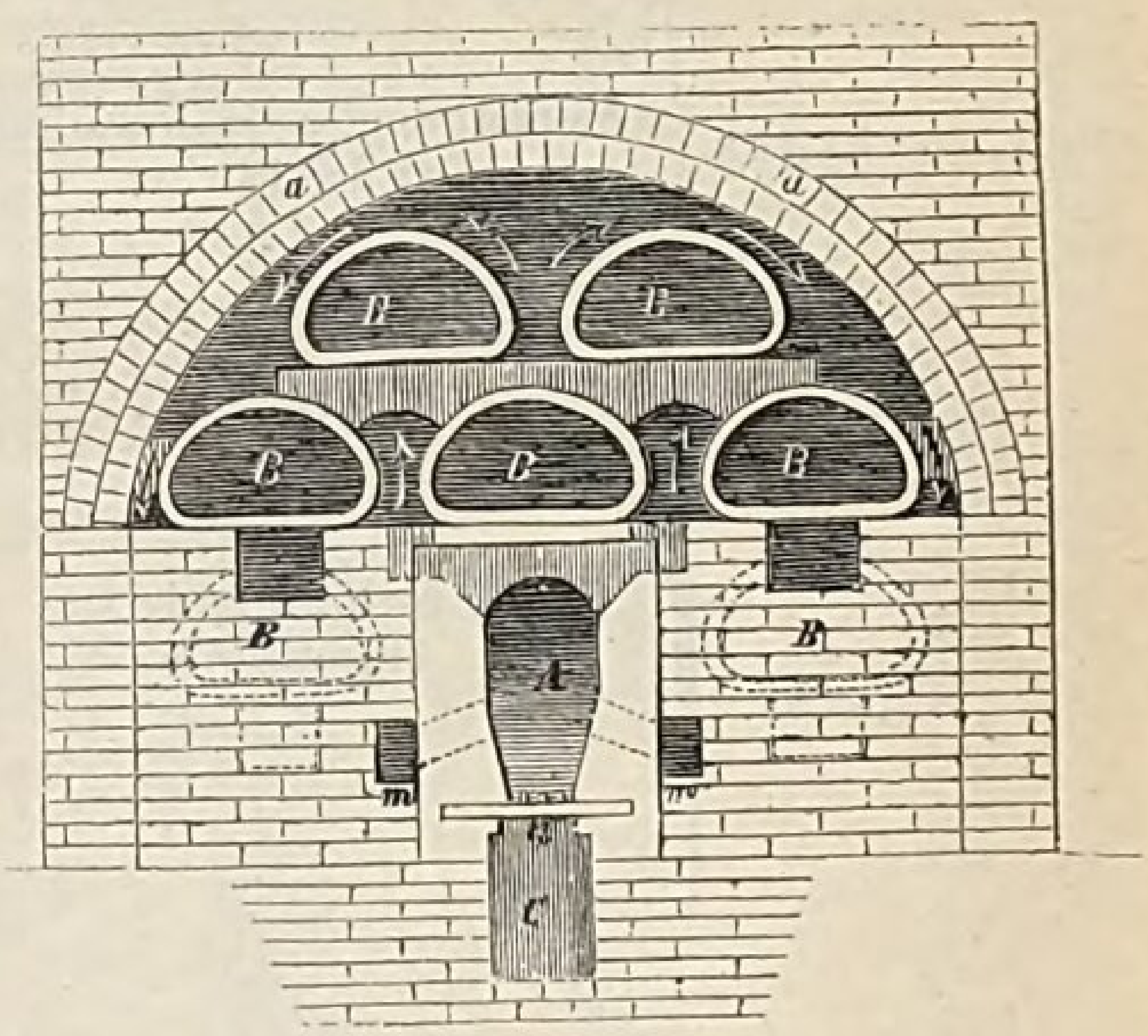


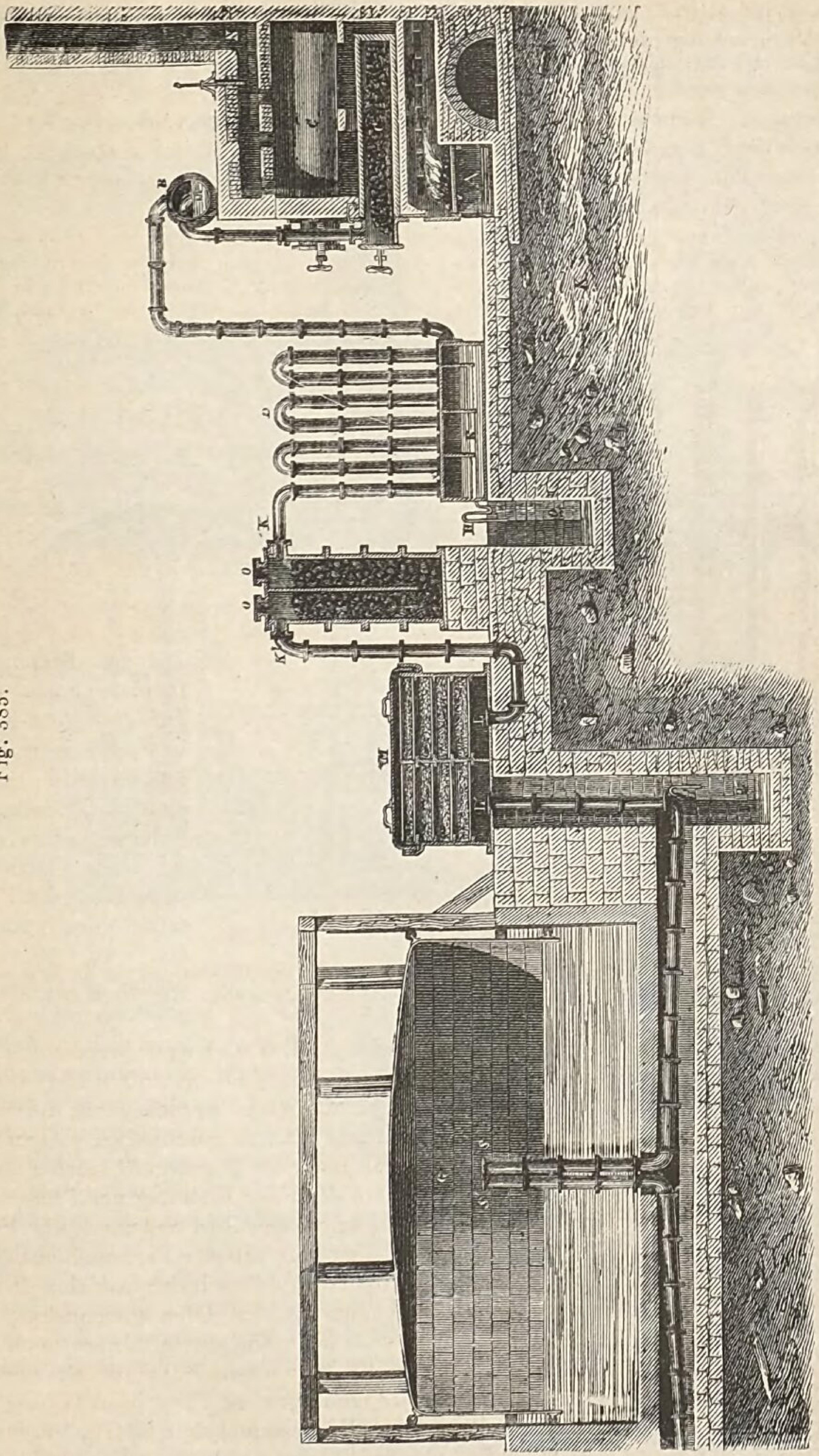
Fig. 387.



gewölbe *a* und dem Rauchkanal *n* versehen, welcher die Verbrennungsgase in den mehreren Gasöfen gemeinschaftlichen Schornstein führt. Die Pfeile geben die Richtung der Feuergase an.

Bei der Rostfeuerung von J. Hasse und M. Vacherot werden die Brennstoffe durch die mit luftdicht schliessender Thür *C* (Fig. 388 bis 390 S. 934) versehene Oeffnung *B* auf den Rost *A* gebracht. Schlacke und Asche werden durch die ebenfalls luftdicht schliessende Thür *E* entfernt. Sind beide Thüren geschlossen, so tritt die gesammte sogen. primäre Verbrennungsluft, durch Schieber *F* geregelt, rechts und links bei *G* in den Ofen ein, durchstreicht die Kanäle *H* in der Richtung der Pfeile und gelangt durch die Schlitze *J* von rechts und links unter den Rost und somit zur Verbrennungsstelle. Wo es die Verhältnisse gestatten, kann die primäre Verbrennungsluft auch unter den Rauchkanälen *M* und *N* eingeführt und von da nach den Kanälen *H* geleitet werden. Die Verbrennungsgase gehen, nachdem sie den Ofen gleichmässig durchstrichen haben, in dem Rauchkanale *K* von vorn nach hinten, in *L* nach unten, in *M* von hinten nach vorn und in *N* von vorn nach hinten zum Schornsteinkanale. Auf diesem Wege geben die abgehenden Rauchgase einen grossen Theil ihrer Wärme sowohl an die durch die Luftkanäle *H* strömende primäre Verbrennungsluft, als zur Verdampfung des Wassers in den unter dem Roste befindlichen Kasten *O* ab, welcher möglichst hoch

Fig. 385.



mit Wasser gefüllt ist; die sich daraus bildenden Wasserdämpfe schützen die Roststäbe vor der Verbrennung und gelangen weiter durch das heisse Brennmaterial zur Zersetzung in Wasser- und Sauerstoff, welcher erstere im späteren Laufe zur Verbrennung kommt.

Fig. 388.

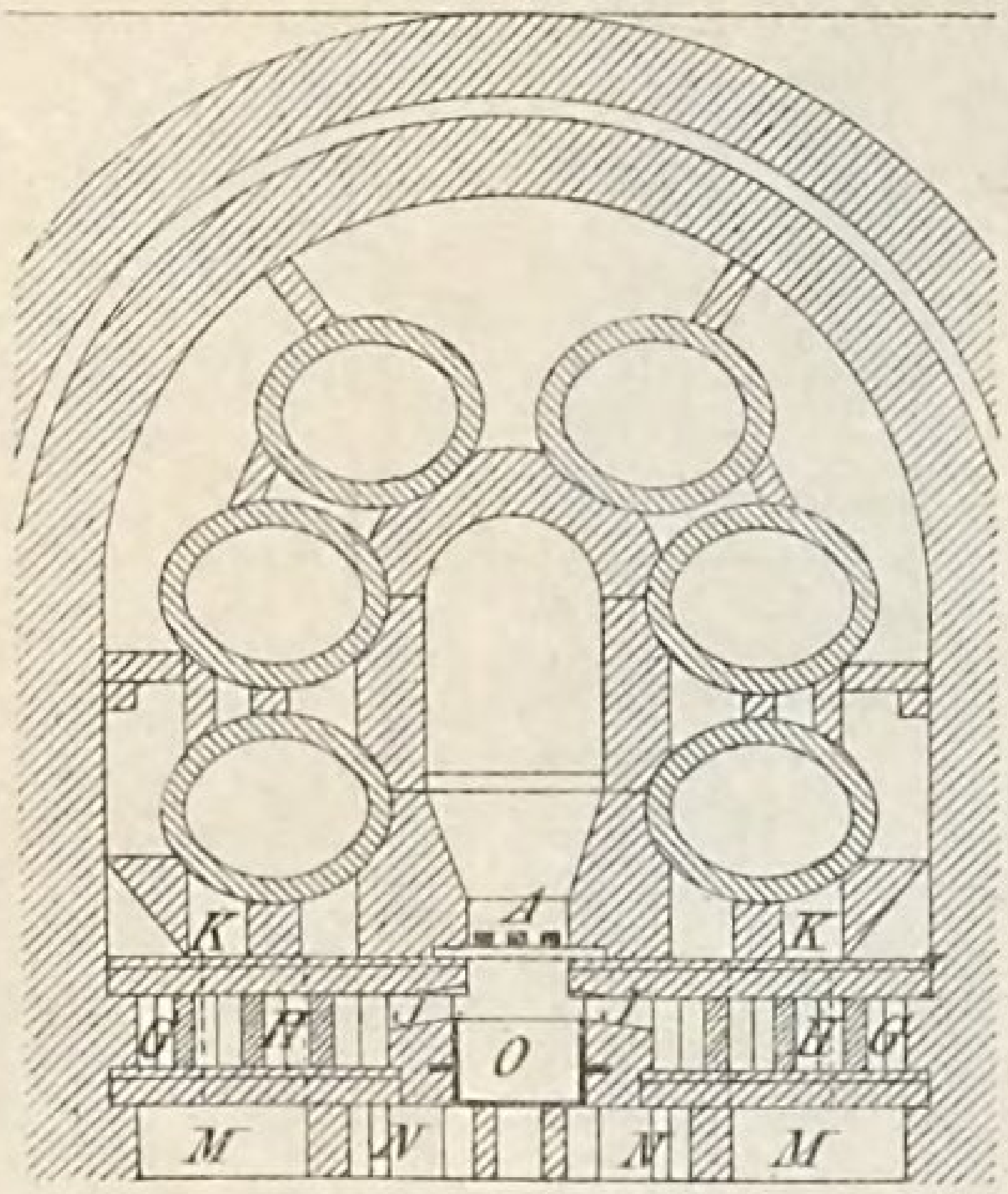


Fig. 389.

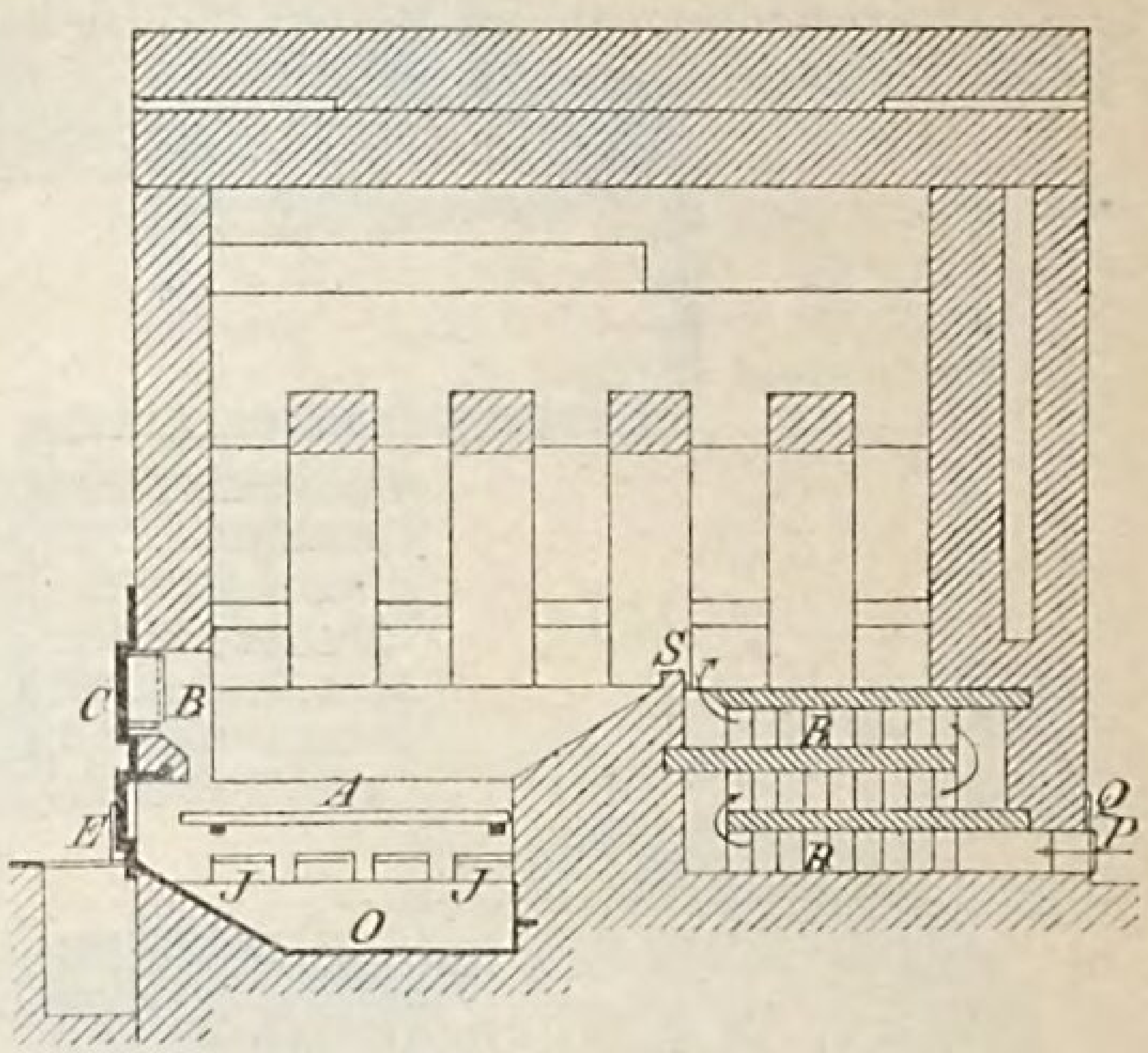
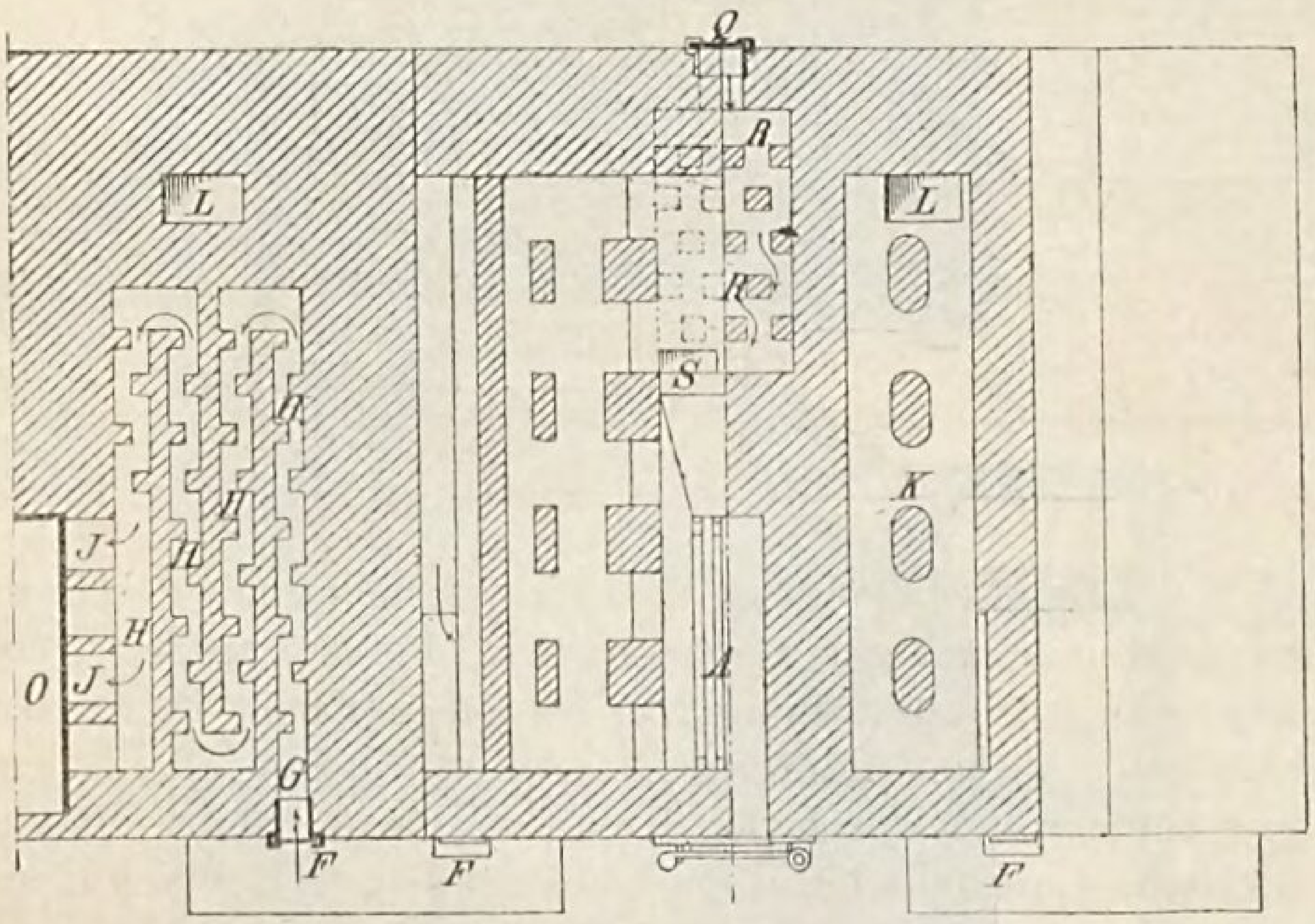


Fig. 390.



Da das Brennmaterial in einer hohen Schicht auf den Rost gebracht und auch in solcher erhalten wird, so tritt eine vollständige Verbrennung nicht ein; es soll sich vielmehr ein nennenswerther Procentsatz Kohlenoxydgas bilden, zu dessen Verbrennung und der des gebildeten Wasserstoffes eine weitere Zuführung von Luft nöthig ist. Diese sogen. secundäre Verbrennungsluft tritt auf der Rückseite des Ofens bei *P* ein, woselbst die Zuströmung dieser Luft durch den Schieber *Q* zu regeln ist; dieselbe durchströmt in der Richtung der Pfeile die Luftkanäle *R* und gelangt durch den Schlitz *S* zu dem vom Verbrennungsherde kommenden Kohlenoxyd- und Wasserstoffgase. Die Erwärmung der Känäle *R* erfolgt durch die Ausstrahlung des sie umgebenden Mauerwerkes. Die Kanäle *H* können auch mit den Kanälen *R* derart verbunden werden, dass die sekundäre Luft erst die Kanäle *H* durchstreichen muss, ehe sie in die Kanäle *R* gelangt.

Während bei den gewöhnlichen Rostfeuerungen auf je 100 Kilogrm. zu entgasender Kohlen 23 Kilogrm. Koks kommen, gebrauchen die neuen Retortenöfen mit G a s -

feuerung von Liegel (J. 1882. 1104; 1883. 1263), Klönne (J. 1883. 1263) und Schilling (J. 1880. 878) nur 12 bis 16 Kilogrm. Koks.

Klönne legt bei seiner Regenerativfeuerung für Retortenöfen, welche sich auch da ausführen lässt, wo das Grundwasser bis zur Retortenhausflur auftritt, den Generator *G* (Fig. 391 bis 394) in den Ofen und trennt ihn durch das Gewölbe *z* von den Retorten und ihrem Einbaue. Die im Generator erzeugten Gase entweichen

Fig. 391.

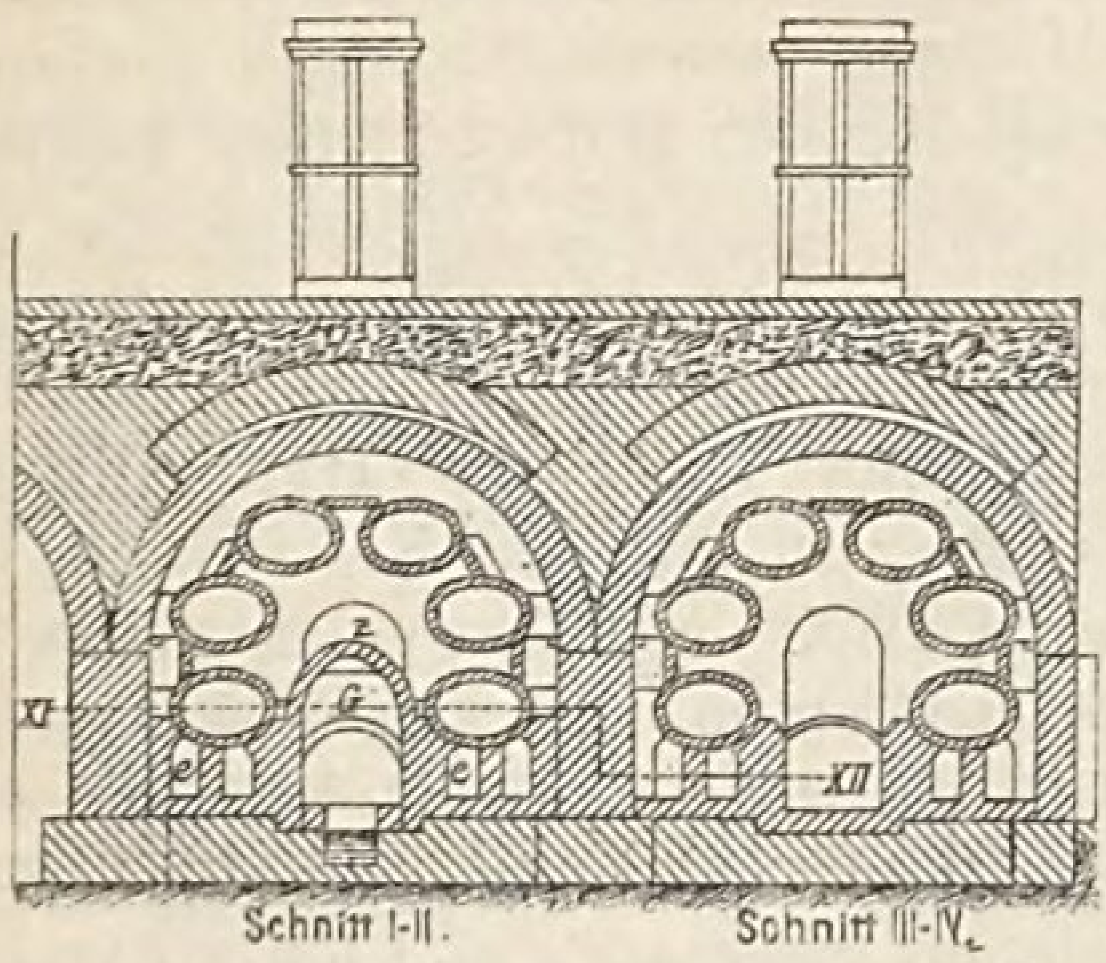
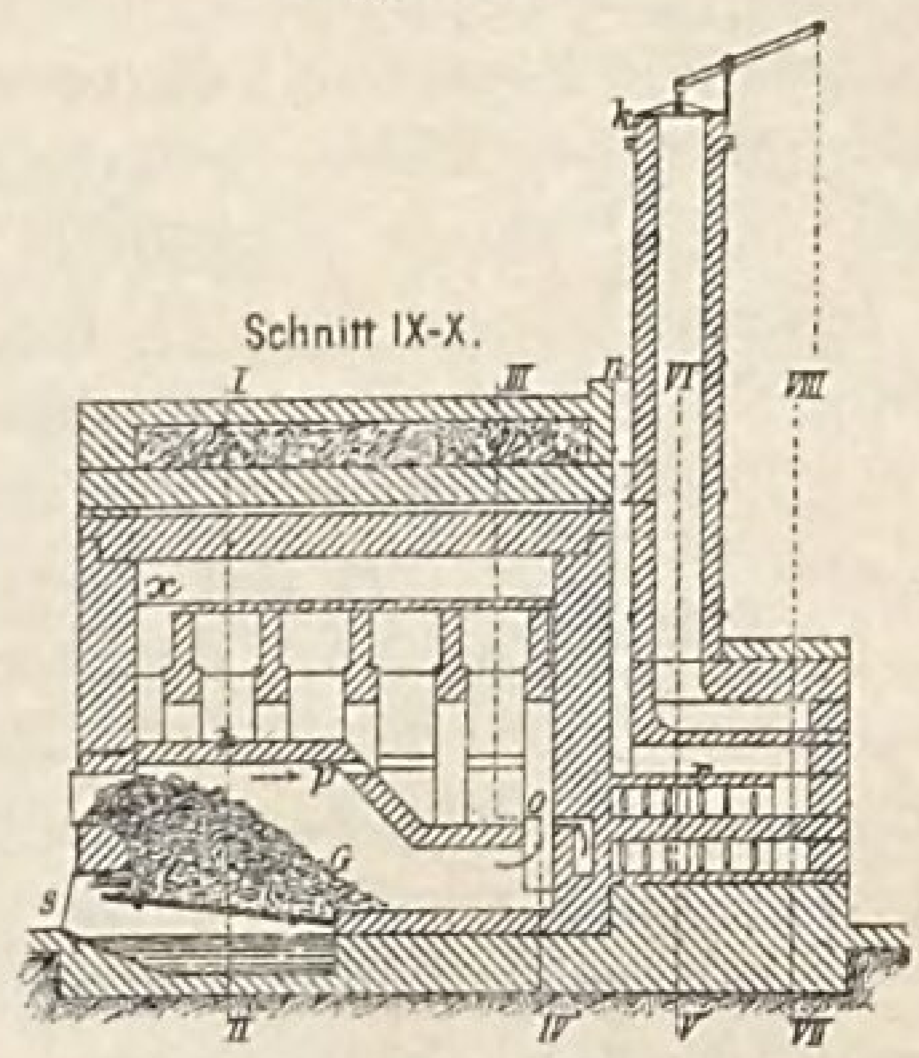


Fig. 393.



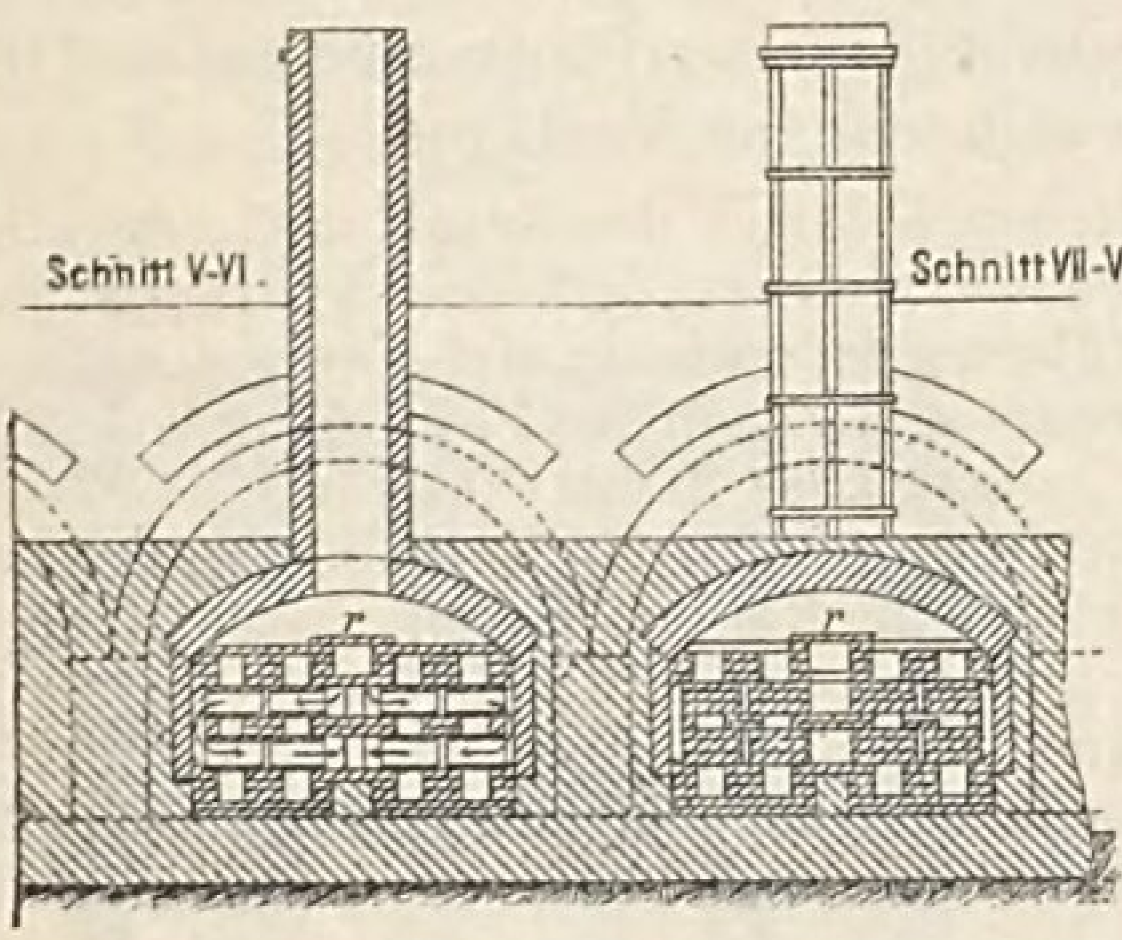


Fig. 392.

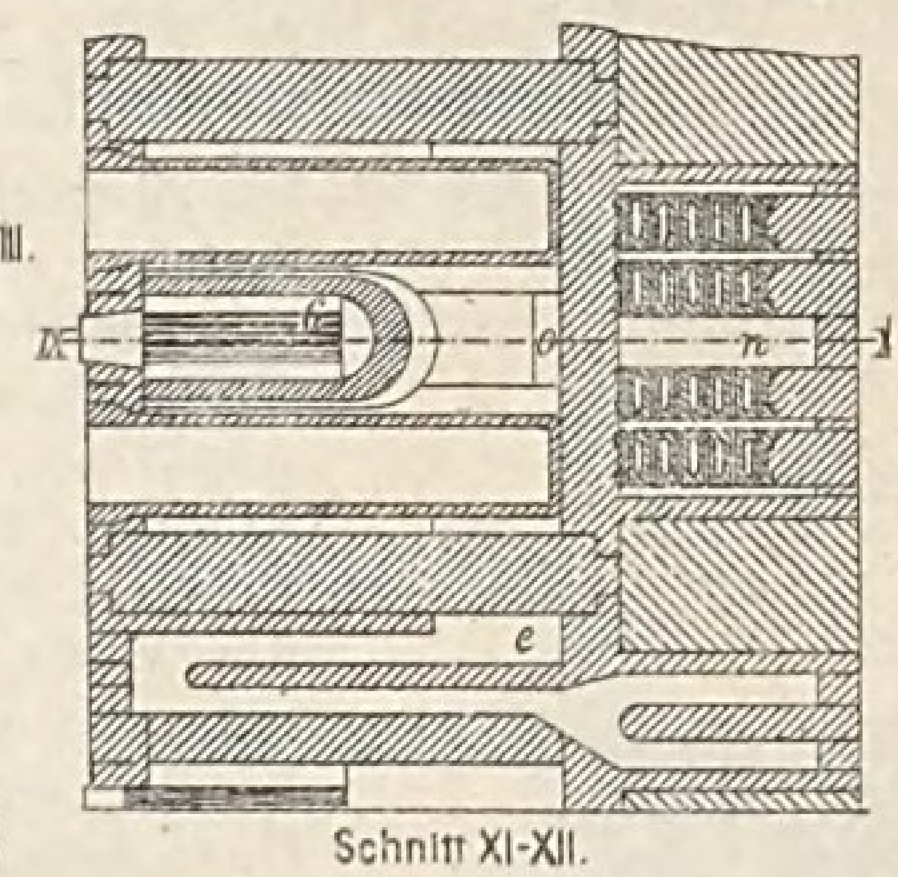


Fig. 394.

durch die Oeffnungen *o* und *p*. Bei der Oeffnung *o* treten dieselben mit der in der Regeneration auf Kosten der abziehenden Gase vorgewärmten Luft in Berührung und verbrennen. Die Gase ziehen nach vorn zur Oeffnung *x*, biegen hier nach hinten zum Rauchkanale *e*, wo sie die untere Seite der untersten Retorte bestreichen, dann ihren Weg durch die Regeneration *r* nehmen, um durch den Kamin zu entweichen. Die zum Verbrennen der Gase erforderliche Luft tritt bei *n* ein, bewegt sich in Schlangenwindungen durch die Regeneration und vermischt sich vorgewärmt, wie gesagt, bei *o* mit den Generatorgasen. Die Regulirung der Kohlenoxydgasbildung wird durch die verschliessbare Schlackenthür bei *s* und durch die Kaminklappe *k* bewerkstelligt[1]).

Chargiren der Retorten und Destillation der Kohlen.

Das Laden (Chargiren) der Retorten geschieht meist durch geschicktes Einwerfen mit einer gewöhnlichen Kohlenschaufel, zuweilen mittels einer muldenförmigen Schaufel aus Eisenblech, welche die Länge der zu beschickenden Retorten hat und die Gesammtmenge Kohlen fasst, welche die Retorte zu einer Ladung braucht. Man führt die mit Kohlen gefüllte Schaufel einfach in die Retorte ein, wendet sie um und zieht sie leer wieder heraus. Die Kohlen bleiben in ziem-

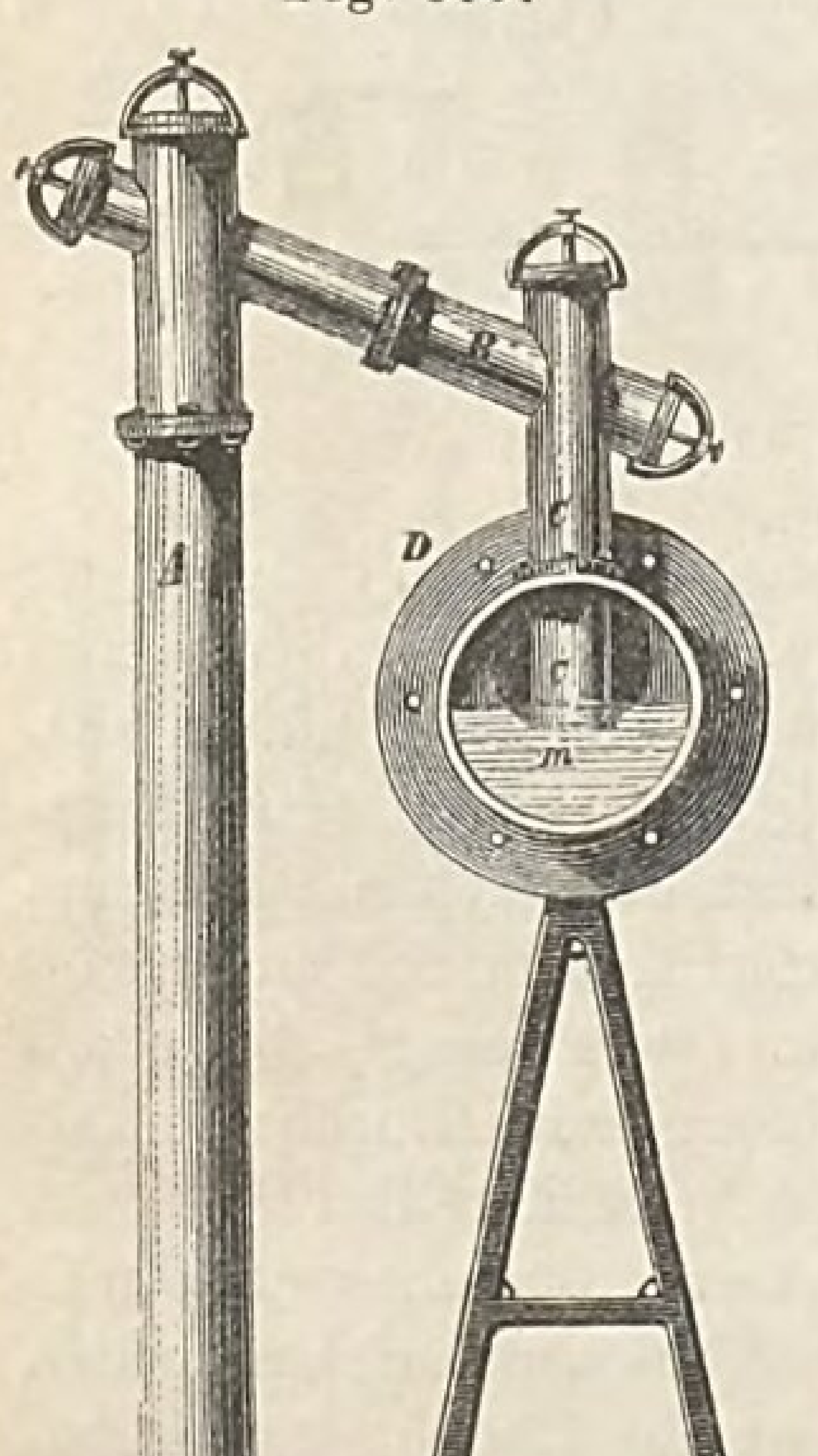
1) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg).

lich gleichmässiger Schicht auf dem Boden der Retorte liegen und füllen dieselben höchstens bis zur Hälfte an. Nach dem Schliessen der beschickten Retorten findet sogleich lebhafte Entwickelung von Gas statt, welche nach und nach schwächer und nach Ablauf von 4 bis 5 Stunden so schwach wird, dass man mit der Destillation aufhört. Zu diesem Behufe öffnet man den Retortendeckel etwas und zündet zuvörderst die entweichenden Gase an, um einer Explosion derselben vorzubeugen. Der in der Retorte befindliche Rückstand, die Koks, welche gewöhnlich zu einer Masse zusammengebacken sind, werden mit Hülfe einer eisernen hakenförmigen Vorrichtung herausgezogen, entweder im glühenden Zustande sofort zur Heizung verwendet, oder, wie es fast immer der Fall ist, in eisernen Karren aufgesammelt, auf den Hof oder einen besonderen Platz gefahren und durch Wasser abgelöscht. Sofort nach dem Entleeren wird die Retorte von neuem beschickt. Es werden nie alle Retorten eines Ofens zu gleicher Zeit beschickt. Zum Heizen der Retorten dienen in der Regel Koks.

Die Vorlage. Ein jeder Gasofen ist mit einer Vorlage (Hydraulik, Trommel) versehen, durch welche die Aufsteigeröhren mit den Retorten in Verbindung stehen. Sie ist in der Regel auf den vorderen Theil des Ofens gelegt. Die Gasabzugsröhren haben einen Durchmesser von 12 bis 18 Centim. und steigen senkrecht nahe der Retortenmündung auf. Die Vorlage selbst ist ein weites horizontal liegendes Rohr (vgl. Fig. 385 *B*; in letzterer ist die Vorlage im Durchschnitt, rechtwinklig zur Längenaxe abgebildet) von Gusseisen oder von genietetem Eisenblech und hat 30 bis 60 Centim. Durchmesser. Gewöhnlich läuft eine einzige Vorlage über eine ganze Ofenreihe und selten gibt man jedem einzelnen Gasofen seine eigene Vorlage.

Der Zweck der Vorlage ist, aus sämmtlichen Retorten des Gasofens die flüchtigen Produkte der trockenen Destillation aufzunehmen und zu gleicher Zeit eine hydraulische Absperrung der einzelnen Retorten in der Art herbeizuführen, dass die in der Vorlage nicht verflüssigten Produkte zwar weiter nach den Verdichtungen und Reinigungsapparaten gehen, aber nicht rückwärts in die Retorte treten können. Das durch Sattelrohr *B* (Fig. 395) mit dem Aufsteigerohr *A* verbundene Rohr *C* taucht in die Sperrflüssigkeit *m* der Vorlage *D* ein. Damit sich die Vorlage nicht zu hoch fülle, ist eine Theerabflussröhre der Art an der Vorlage angebracht, dass letztere stets bis über die Höhe der Mündung des Gasrohres mit Theer und Theerwasser angefüllt bleibe.

Fig. 395.



Die Verdichtung der flüssigen Destillationsprodukte. Die flüchtigen Destillationsprodukte, welche in der Vorlage oder der Hydraulik nicht verdichtet wurden und deshalb aus dem Abzugsrohre der Vorlage strömen, bestehen wesentlich aus einem Gemisch von Gas-, Wasser- und Theerdämpfen. Das Gemisch gelangt nun zunächst in die Condensatoren, in welchen sich die Theer- und Wasserdämpfe in tropfbarflüssigem Zustande absetzen sollen. Die Ueberführung in den flüssigen Zustand lässt sich auf verschiedene Art herbeiführen, so durch Erniedrigung der Temperatur, wobei man das Gemisch bei abgekühlten festen Körpern herbeiführt oder das Gemenge durch kalte Flüssigkeiten leitet; es lässt sich aber auch die Verdichtung bewirken durch längeres Verweilen des Gemisches in einem von aussen abgekühlten Röhrensysteme.

Anfänglich wendete man die Abkühlung mit Wasser an, wobei man auf ähnliche Weise verfuhr wie bei der Verdichtung der Branntwein- und Spiritusdämpfe in den Kühlapparaten der Brennereien. Die Luftcondensation, die später an die Stelle der Verdichtung mit Hülfe

von Wasser trat, verfuhr und verfährt auf die Weise, dass man die Destillationsprodukte einen langen Weg durch ein Röhrensystem aus Gusseisen zurücklegen lässt, wobei die Produkte ihre Wärme an die Luft abgeben; die dem Gase beigemengten Wasser- und Theerdämpfe werden dadurch in Flüssigkeit übergeführt. Der übliche Condensator besteht, wie er Fig. 396 im Durchschnitt abgebildet ist (auch Fig. 385 zeigt in *D* einen ähnlichen Verdichtungsapparat), aus einer Reihe senkrechter Röhren, welche oben durch Bogenröhren untereinander verbunden sind und unten auf dem viereckigen Kasten *P* stehen. Letzterer, von Gusseisen, ist der Länge und der Quere nach durch Zwischenwände in Fächer getheilt. Jedes Fach trägt ein Zuleitungsrohr *m* und ein Ableitungsrohr *n*. Die Zwischenwände *r* gehen nicht ganz bis auf den Boden hinunter, die zum Absperren dienende Flüssigkeit, welche die einzelnen Abtheilungen abschliesst, kann somit durch den ganzen Kasten frei sich bewegen. In diesem Kasten sammelt sich das Gaswasser und der Theer. Der Stand der Sperrflüssigkeit wird durch Abflussröhren *d* (oder durch ein heberförmig gebogenes Rohr *H* in Fig. 385) regulirt; die condensirte Flüssigkeit wird in den ausgemauerten Kasten Q geleitet und geht von da durch ein vom Boden des Kastens abführendes Rohr nach der Theercisterne. Die abwärts führenden Zuleitungsröhren tauchen ein wenig in die Sperrflüssigkeit ein, wodurch das Gas gezwungen wird, durch letztere hindurchzugehen. Die Wirkung des so construirten Kühlapparates wird beträchtlich erhöht, wenn man aus einem oberhalb desselben angebrachten Wasserreservoir Wasser über denselben strömen lässt, welches an den Röhren herabrinnend, zum Theil verdunstet und dadurch das Röhrensystem abkühlt. Die Anzahl, die Länge und die Weite der Kühlröhren ist von der Gasmenge abhängig, welche innerhalb einer bestimmten Zeit abzukühlen ist.

Scrubber. Der Scrubber (Kokscondensator), welcher zu besseren Condensation neben den Röhrencondensers Anwendung findet, bietet das Eigenthümliche dar, dass das Gas mit der Kühlflüssigkeit in unmittelbare Berührung gebracht wird. Der Scrubber gründet sich auf das Princip, das Gas in einem nicht zu grossen Raume mit einer möglichst grossen Oberfläche in Berührung zu bringen, und besteht meist aus eisernen, aus

Fig. 396.

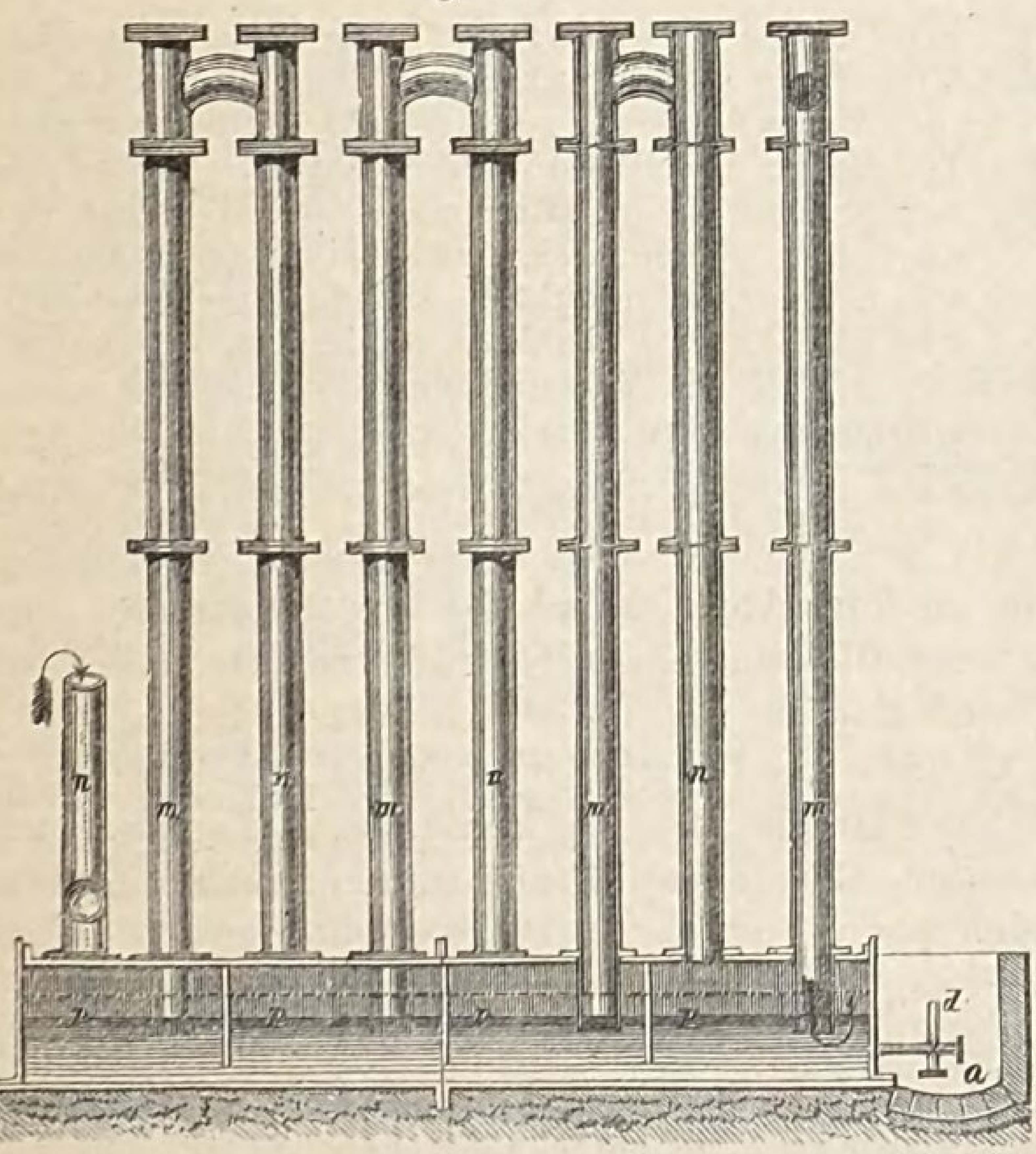
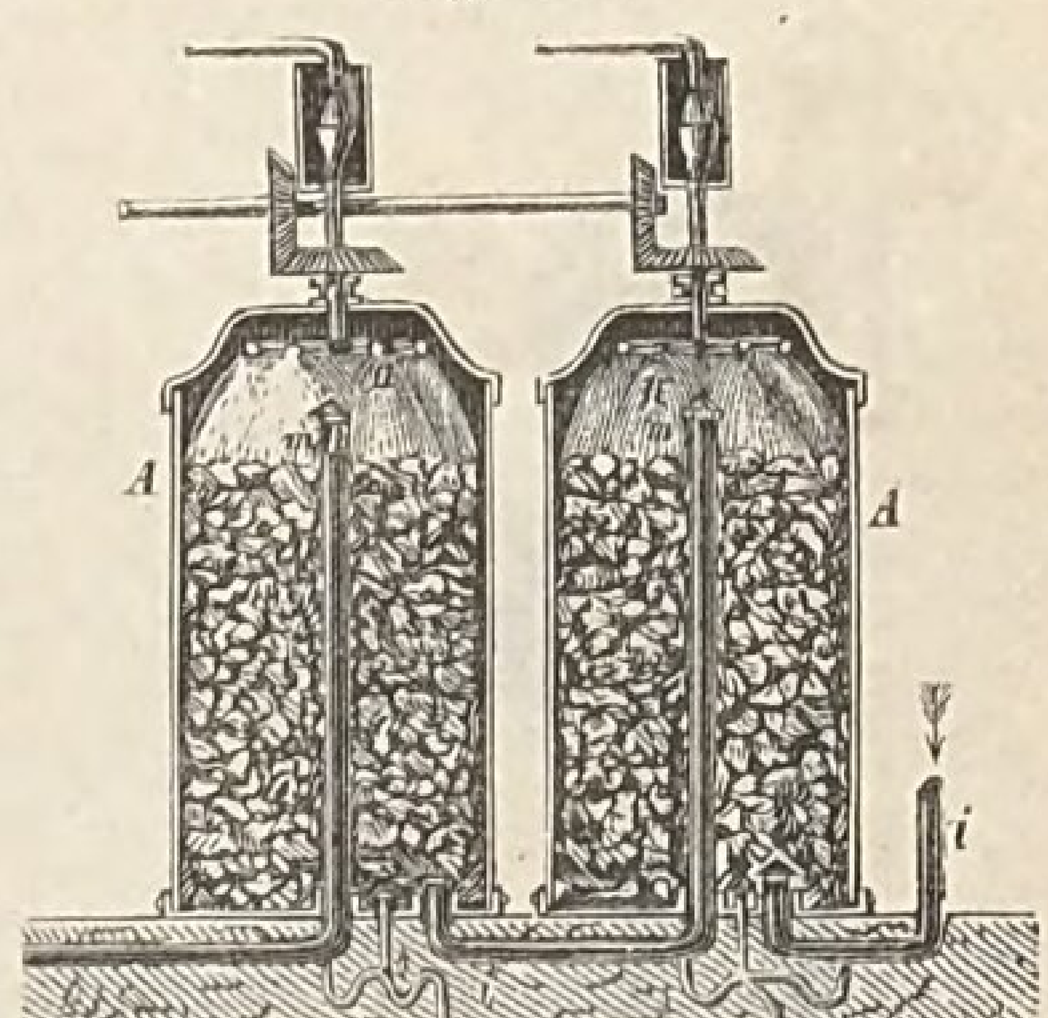


Fig. 397.



genieteten Blechen zusammengesetzten Cylindern, welche mit Koksstückchen (oder Steinen oder groben Holzspänen oder auch Reissigbündeln, auch zuweilen Drainröhren) angefüllt sind, welche durch herabträufelndes Wasser feucht erhalten werden.

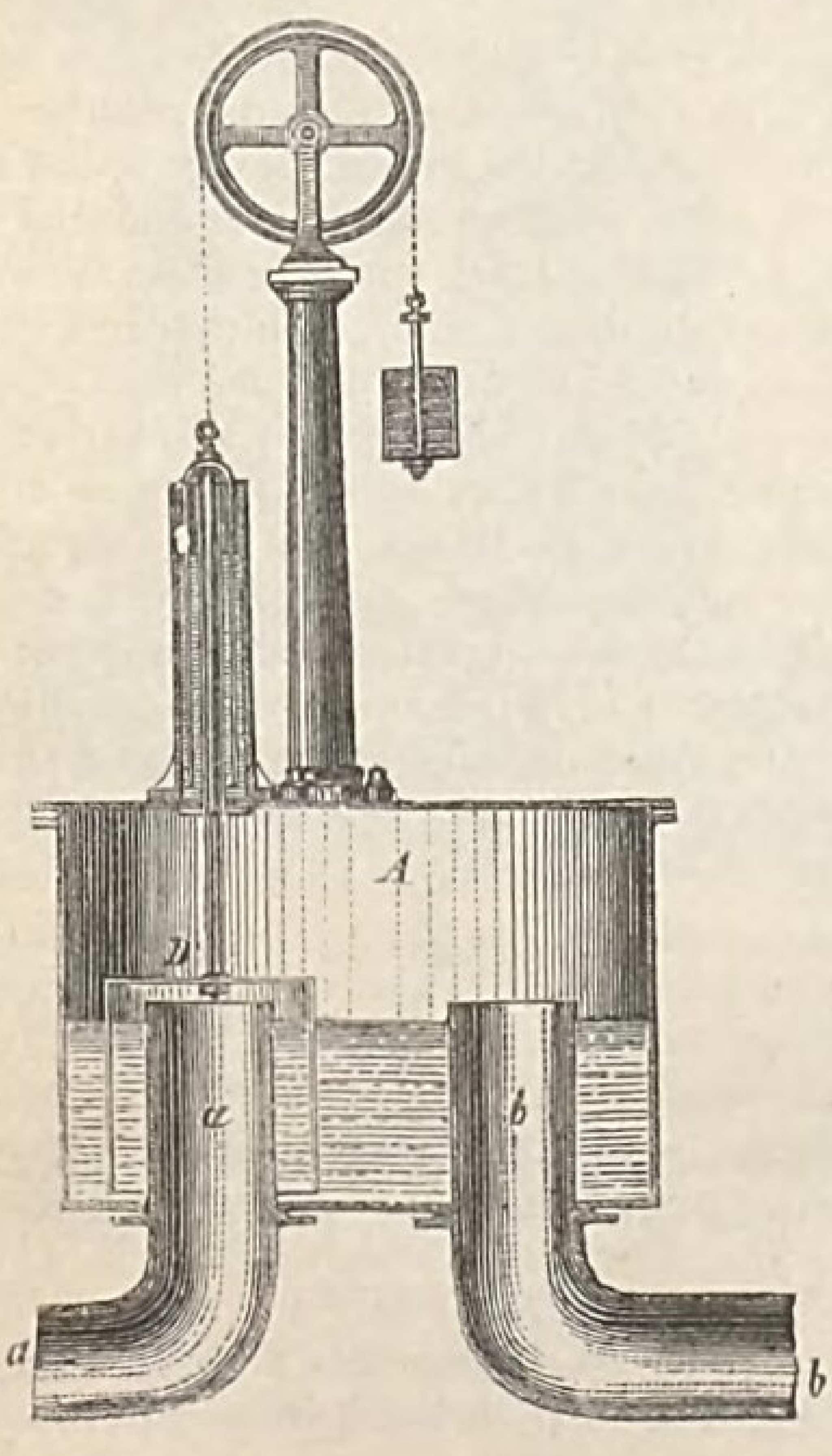
Der Scrubber, welchen man auch Wascher nennt, weil in der That das Gas in ihm gewaschen wird, hat den Zweck, dem rohen Gas vor seinem Eintritt in die Reinigungsapparate

schon einen Theil des Schwefelwasserstoffes und Schwefelammons zu entziehen, ferner aber auch die Absonderung der mechanisch durch den Gasstrom mit fortgerissenen Theertheilchen zu vervollständigen. Fig. 397 (S. 937) zeigt die Durchschnittszeichnung eines Scrubbers (auch in Fig. 385 ist die Scrubbervorrichtung *o* eingeschaltet). Der Cylinder hat einen Durchmesser von etwa $1^1/_2$ Meter und 3 bis 4 Meter Höhe und ist, wie erwähnt, mit Koksstücken gefüllt, über welche sehr häufig ein hohles Drehkreuz *H* unablässig Wasser sprengt. Das zu waschende Gas tritt durch das Rohr *i* in den Waschapparat ein, bewegt sich zwischen dem nassen Koks hinauf, geht durch das Rohr *m* abwärts und tritt dann in einen zweiten Scrubber. Am untersten Theile des Leitungsrohres ist für den Abzug des Waschwassers und des Theeres Sorge getragen, welche in dem Behälter *M* sich ansammeln. Der Durchgang des Gases durch einen Scrubber erfordert einen sehr geringen, kaum bemerkbaren Druck, bringt aber die Gastheilchen mit so grosser feuchter Fläche in Berührung, dass durch die Anwendung des Kokscondensators der Aufwand an Kalk und anderen Reinigungsmaterialien in den Reinigern beträchtlich vermindert wird.

Exhaustor. Der Sauger (Exhaustor) ist eine Vorrichtung, welche zwischen dem Condenser und dem Reinigungsapparat eingeschaltet ist und den Zweck hat, den Druck in den Retorten, welcher zur theilweisen Zersetzung des Gases und des Kohlenabsatzes an den Retortenwänden beiträgt zu vermindern und dem Entweichen von Gas durch Poren und Risse der Retorten entgegenzuwirken. Besonders seit der Einführung der Thonretorten, deren Masse an sich schon nicht gasdicht ist und in welcher ausserdem leicht sich Sprünge bilden, durch welche bei einem Druck von 1 Meter Wasserhöhe grosse Mengen von Gas entweichen würden, und seitdem man erkannt hat, wie wichtig es für die Gasausbeute und für die Beschaffenheit des Gases ist, die flüchtigen Produkte der trocknen Destillation möglichst schnell aus den Retorten zu entfernen, wendet man die Saugvorrichtungen, namentlich die Körting'schen Dampfstrahlsauger an.

Regulirvorrichtungen. Die Regulirvorrichtungen des Exhaustors. Die Gasentwickelung in den Gasfabriken unterliegt beständigen Schwankungen, denn einmal ist die Menge des täglich in der Fabrik zu erzeugenden Gases abhängig von der Jahreszeit, das andere Mal geben die zur Destillation verwendeten Kohlen in den ersten Stunden der Destillation mehr Gas als gegen das Ende hin. Ein gleichmässig fortarbeitender Exhaustor würde also mit der Gasproduktion keinen gleichen Schritt halten und bald zu viel, bald zu wenig Gas fortschaffen, was im ersten Falle ein Vacuumsaugen und dadurch jedenfalls ein Eindringen von Luft in die Retorte und eine Verringerung der Qualität des Gases, im zweiten Falle aber eine Stauung zur Folge haben müsste. Es bedarf daher neben des Exhaustors noch einer zweiten Vorrichtung, welche dadurch den Gang des Exhaustors reguliren, dass sie in der Art wie die Gasdruckregulatoren die Dampfzufuhr mehr oder weniger absperren.

Fig. 398.



Ausser dem Regulator ist noch ein anderer Apparat erforderlich, welcher dem Gase, für den Fall eines unvorhergesehenen Stillstehens des Exhaustors und einer Reparatur des Motors, Fortgang verschafft, ohne dass dasselbe genöthigt wäre, durch den Exhaustor zu gehen. Diese Apparate, welche man in der Gastechnik mit dem Namen Beipass bezeichnet, befinden sich, da sie unabhängig von anderen Apparaten wirken müssen, in einer Röhrenleitung, welche das Ein- und Austrittsrohr des Gases in Verbindung setzt. Das vom Eingangsrohr des Exhaustors kommende Nebenrohr *a* (Fig. 398) wird durch eine balancirte Glocke *D* hydraulisch abgesperrt; tritt in dem Eingangsrohr ein Ueberdruck ein, so wird die Glocke gehoben und dem Gase freier Durchgang durch den Apparat gestattet; nach aufgehobenem Ueberdruck verschliesst die Glocke das Rohr *a*.

Reinigung des Leuchtgases. Die chemische Reinigung des Leuchtgases. Durch den Sauger wird das Gas nun aus dem Condensator und Scrubber in den Reinigungsapparat geführt, um hier von gewissen Verunreinigungen wie Schwefelwasserstoff und Kohlensäure und verschiedenen Ammonverbindungen, wie kohlensaurem Ammon, Cyanammon, Schwefelammon (sowie auch den das Ammoniak in dem nicht gereinigten Leuchtgas begleitenden organischen Basen, dem Anilin, u. dgl.) befreit zu werden. Zwar ist in dem Condensator und noch mehr in dem Scrubber ein grosser Theil dieser, das Leuchtgas verunreinigenden Bestandtheile auf mechanischem Wege aus dem Gase entfernt worden, ein Theil davon hat sich jedoch der Verdichtung und der Wirkung des Wassers in dem Scrubber entzogen und muss nun auf chemischem Wege in den Reinigern auf das Vollständigste entfernt werden.

Als chemisches Reinigungsmittel des Leuchtgases verwendete man Aetzkalk, theils in nasser Form als Kalkmilch, theils in trockner Gestalt als feuchtes Calciumhydrat. Der Reiniger mit Kalkmilch, so wie er von Clegg in die Gasindustrie eingeführt und länger als 10 Jahre der allein angewandte Reinigungsapparat war, bestand aus cylindrischen Gefässen aus Gusseisen mit Kalkmilch angefüllt, durch welche das zu reinigende Gas strömte. Die Kalktheilchen mussten durch eine Rührvorrichtung in steter Bewegung erhalten werden. Ein heberförmig gebogenes Rohr, welches mit einem Hahn oder mit einem Ventil versehen war, diente zum Ablassen der gesättigten Kalkmilch und zur neuen Füllung des Apparates. Die Kalkmilch nahm die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff, und auch einen namhaften Theil des Ammoniaks auf. Die nasse Reinigung hat indessen in den meisten Gaswerken der trocknen Reinigung durch trockenes oder angefeuchtetes Calciumhydrat weichen müssen, weil letztere in Folge der vollkommeneren Reinigung, ohne dass der Druck bedeutend sich steigert, grosse Vortheile darbietet. Um den pulverförmig gelöschten Kalk zu lockern und den Durchgang des zu reinigenden Gases durch denselben zu erleichtern, vermengt man ihn mit Häcksel, Sägespänen, erschöpfter Gerberlohe, erschöpften Farbholzspänen, Moos u. s. w. Solche Mischungen sind so locker, dass man sie in Schichten von 15 bis 20 Centimeter Dicke auf die Siebe bringen kann, ohne dass sie einen namhaften Widerstand leisten, und dass sie, in fünf Schichten, eine jede von 20 Centimeter Dicke innerhalb eines Reinigers ausgebreitet, nicht viel mehr als 2 bis 3 Centimeter Wasserdruck in Anspruch nehmen. Der Gaskalk enthält neben unverändertem Calciumhydrat und etwas Cyancalcium Calciumsulfhydrat in so bedeutender Menge, dass der Gaskalk in neuerer Zeit in der Gerberei zum Enthaaren der Felle angewendet wird, wobei das Calciumsulfhydrat durch geringe Mengen von Calciumcyanür in seiner Wirkung unterstützt wird.

Die Anwendung des Kalkes als Reinigungsmittel des Gases erwies sich, wie die Erfahrung bald zeigte, als nicht genügend. Werden auch durch den Kalk Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entfernt, so bleibt doch das Ammoniak zurück, welches in den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases in störender Weise sich bemerklich macht. Die beim Verbrennen von ammoniakhaltigem Leuchtgase sich bildende salpetrige Säure übt auf gewisse metallene Gegenstände in kurzer Zeit einen merklichen nachtheiligen Einfluss aus. Man wurde deshalb zur vollständigeren Reinigung des Leuchtgases gezwungen. Es lag ziemlich nahe, zur Absorption des Ammoniaks, so wie zur Zersetzung der Ammoniakverbindungen Säuren oder Metallsalze anzuwenden. Bis gegen das Jahr 1840 hat man jedoch die Vorschläge, Säuren zum Reinigen des Gases anzuwenden, wenig beachtet und zwar hauptsächlich wohl deshalb nicht, weil man auf die hierbei sich bildenden Ammoniaksalze ein zu geringes Gewicht legte. Zuweilen entfernt man das Ammoniak durch Reinigungskästen, in denen Horden mit Sägemehl beschickt, welches mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, sich befinden. Das Material wird ausgewaschen, die erhaltene Lösung von Ammonsulfat zur Krystallisation abgedampft, und das ausgelaugte Sägemehl nach dem Trocknen und Befeuchten mit Schwefelsäure von Neuem verwendet.

Entfernen des Schwefelwasserstoffs. Obgleich schon i. J. 1835 der Eisenvitriol zur Entfernung des Schwefelammons aus dem Leuchtgase vorgeschlagen und angewendet wurde, so wurden doch erst von Mallet 1840 die Metallsalze und besonders das in den Chlorkalkfabriken in grosser Menge sich bildende Manganchlorür, ferner das Eisenchlorür zum Reinigen des Gases in die Gastechnik eingeführt. Weit wichtiger indessen als alle vorstehenden Reinigungsmethoden ist das von Laming i. J. 1847 in die Gasbeleuchtungstechnik eingeführte Laming'sche Mittel. Das gegenwärtig angewendete Reinigungsverfahren besteht in einer Mischung von Ferrosulfat mit Aetzkalk, welche, um die Masse lockerer zu machen, mit Sägespänen versetzt werden sollte. Das Ferrosulfat zerlegt sich mit dem Kalk oder der Kreide zu Eisenoxydul (reinem oder kohlensaurem) und Calciumsulfat; die zuerst schwarzgrüne Farbe der Mischung geht durch fleissiges Umschaufeln und Oxydation an der Luft in Roth über und man

hat dann ein Gemisch von Eisenhydrat und Gyps. Die Anwendung der Masse erfolgt in trocknen Reinigern. Seitdem man weiss, dass der Kalk in der Laming'schen Masse ohne alle Bedeutung für den Process der Gasreinigung ist, wird fast allgemein statt obiger Mischung nur Eisen- oder Manganoxyd oder besser noch Raseneisenstein (fein gemahlen und mit dem gleichen Volumen Sägemehl gemischt und angefeuchtet), zur Reinigung des Gases angewendet. Man benutzt natürliches Eisenoxyd oder auch die Rückstände von der Reduction des Nitrobenzols mittelst Eisenfeile in den Anilinfabriken. Nach Wagner soll das Eisenoxyd der Laming-schen Masse zunächst durch den Schwefelwasserstoff in Eisensesquisulfuret (Fe_2S_3) verwandelt werden und diese Verbindung dann an der Luft unter Ausscheidung ihres ganzen Schwefelgehaltes in Eisenoxyd übergehen.

Der Vorgang wäre demnach durch folgende beiden Gleichungen ausdrückbar:

$$Fe_2(OH)_6 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O \text{ und } Fe_2S_3 + 3O + 3H_2O = Fe_2(OH)_6 + 3S.$$

Ist das Laming'sche Mittel längere Zeit im Gebrauche gewesen, so nimmt seine Wirkung ab, was darin seinen Grund hat, dass der Schwefel sich darin bis zu 40 Proc. ansammelt, ferner die einzelnen Theilchen mit der Zeit mit einer schmierigen Hülle überkleidet werden, welche den Zutritt des Gases absperrt. Aus der erschöpften Laming'schen Mischung kann jedoch auch der Schwefel in Substanz durch Ausschmelzen unter Wasser bei Hochdruck oder durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff (z. B. bei Kunheim) gewonnen werden. Oder man röstet, nachdem das Ammoniaksalz und das Cyaneisen (letzteres in Form von Ferrocyancalcium) daraus durch Auslaugen entfernt wurden, das schwefelhaltige Gemenge, um Schwefligsäure für die Schwefelsäurefabrikation und andererseits Eisenoxyd zu erzeugen, welches von Neuem zur Entschwefelung des Kohlengases dienen kann.

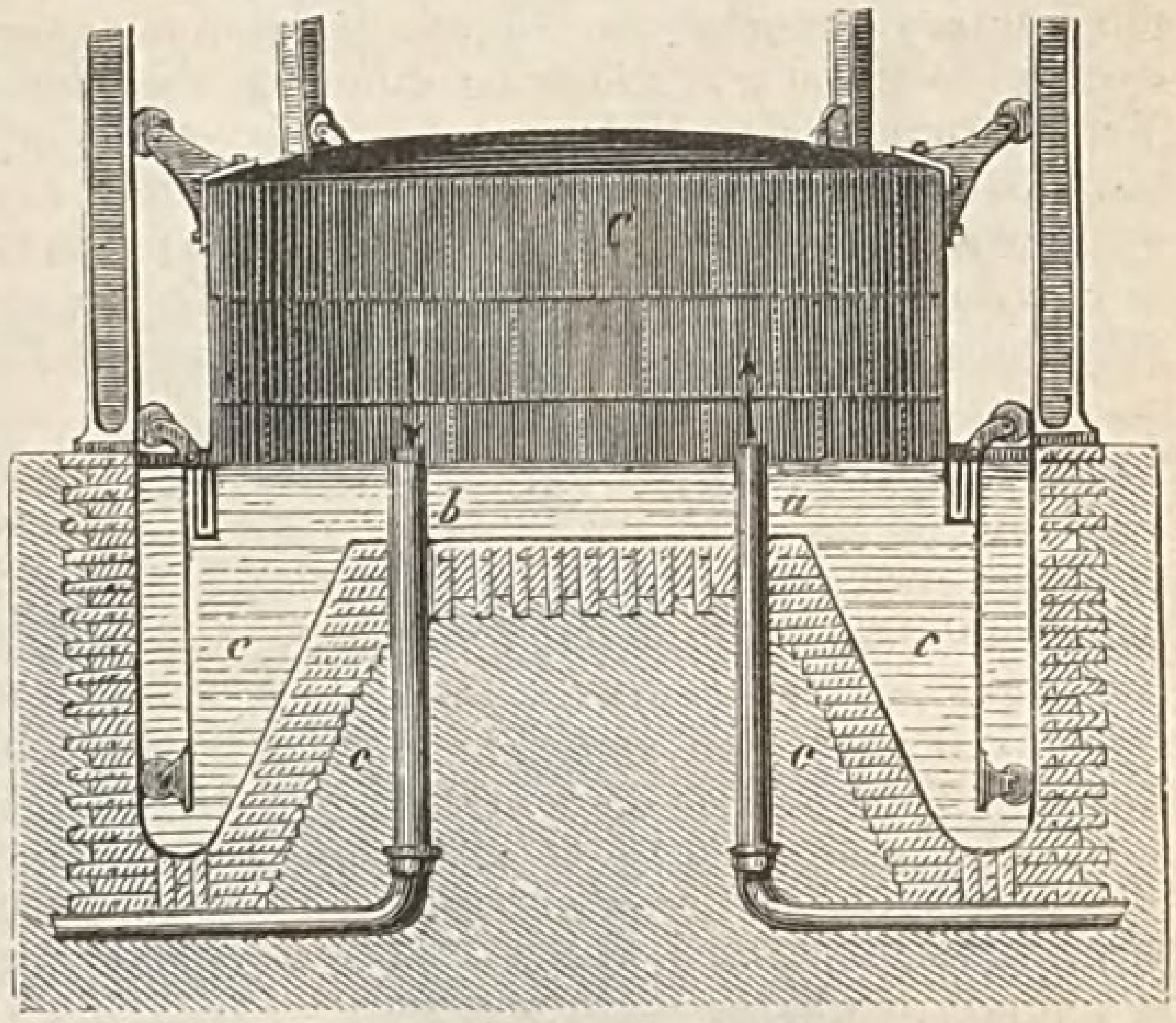
Entfernen des Schwefelkohlenstoffs. Den Schwefelkohlenstoff aus dem Gase zu entfernen, ist auf befriedigende Weise noch nicht gelungen. Der Vorschlag Liebermann's, das Paraffin, welches mit grosser Begierde Schwefelkohlendampf aufnimmt, hierzu zu verwenden, ist kaum ausführbar, weil das Paraffin dem Leuchtgase auch Benzol und andere lichtgebende Bestandtheile entzieht. Ein grosser Theil des Schwefelkohlenstoffs, welcher bei der Vergasung der Steinkohlen entsteht, condensirt sich mit dem Theer in dem Condenser und findet sich bei der Verarbeitung desselben in dem Rohbenzol, welches mitunter so viel Schwefelkohlenstoff enthält, dass dessen Darstellung daraus lohnend erscheint.

Gasometer. Der Gasbehälter oder Gasometer hat nicht nur den Zweck, als Sammelapparat für eine grössere Menge fertigen und gereinigten Leuchtgases zu dienen, sondern auch, um durch den gleichförmigen Druck auf das in ihm enthaltene Gas, ein gleichförmiges Ausströmen aus den Brennern und in Folge dessen eine ruhige und gleich grosse Flamme hervorzubringen. Der Gasbehälter besteht aus drei Theilen, nämlich: 1) dem Wasserbehälter, einem runden wasserdichten Becken, zur Aufnahme des als Sperrflüssigkeit dienenden Wassers bestimmt; 2) der Glocke oder der Kuppel, dem eigentlichen Gasbehälter, welcher durch angebrachte Führungen in dem Behälter frei auf- und abbewegt werden kann; 3) den beiden Gasleitungsröhren und zwar eine für die Zufuhr, die andere für die Ableitung des Gases.

Der Wasserbehälter wurde früher gewöhnlich aus gusseisernen Platten hergestellt, deren Ränder mit durchlöcherten Flantschen versehen waren, mittels deren sie aneinander gefügt und durch Schrauben zusammengezogen wurden, nachdem Eisenkitt dazwischen gelegt worden war. Gegenwärtig sind die gemauerten (aus Back- oder Sandsteinen mit Cement verbundenen) Behälter allgemein eingeführt. Der Boden besteht entweder aus einer Ziegelsteinlage mit Cement, unter welcher sich eine Lage Thon oder Lehm befindet, oder es wird ein Kegel von Erde darin stehen gelassen, welcher aber ebenfalls von einer Thonschicht oder mit einer mittels Cement verbundenen Ziegelsteinlage überkleidet sein muss. Letztere Einrichtung hat den Zweck, die Masse des Wassers im Behälter zu vermindern. Die Glocken oder Kuppeln werden stets aus zusammengenieteten Tafeln von Eisenblech hergestellt, die Nietfugen sind durch Theer gedichtet und die Oberfläche der Glocke allenthalben mit Theeranstrich versehen. Die Führung der Glocke suchte man früher dadurch zu bewirken, dass man die im Wasserbehälter frei sich bewegende Glocke im Mittelpunkte des Deckels an einer über Rollen laufenden Kette aufhing, an deren anderem Ende ein Gegengewicht befindlich war, um das Gewicht des Gasometers so weit auszugleichen, dass er beim Einsinken in das Wasser nur den erforderlichen Druck auf das Gas ausübte, nicht mehr und nicht weniger. Gegenwärtig sieht man von der Balancirung ab und gibt einer durch Leitrollen bewirkten Führung den Vorzug. Die Seitenwände der Glocken hat man dadurch zu erhöhen gesucht, dass man diese nach Art der aus in einander schiebbaren Röhren gefertigten Teleskope in einander geschoben und so Gasometer construirt hat, die man

mit dem Namen Teleskop-Gasometer bezeichnet hat. Durch diese Einrichtung hat man einen grossen Raum für das Gas geschaffen, ohne dass bei der ersten Füllung desselben mit Gas ein entsprechend tiefer Wasserbehälter nöthig wäre. Von den beiden Gasleitungsröhren führt die eine, die Zuleitungsröhre, das Gas zu, die andere, das Abführungsrohr, das Gas nach dem Gebrauchsorte ab. Die Röhren sind von Gusseisen und münden entweder beide über der Sperrflüssigkeit (wie in Fig. 385 und 399), oder wie bei dem von Pauwels construirten Gasometer mit gegliederten Röhren in dem Deckel der Glocke. Dadurch entgeht man der Gefahr, dass die im Wasserbehälter aufsteigenden, nur wenig über der Sperrflüssigkeit sich erhebenden Röhren (*s* und *s'* in Fig. 385 S. 933), durch zufällige Umstände mit Wasser sich füllen könnten, wodurch dann der Gasabfluss gehemmt wäre und alle Gasflammen plötzlich verlöschen würden.

Fig. 399.



Eine Scala, mit welcher jeder Gasbehälter versehen ist, gibt den Stand der Glocke und mithin auch den Gasinhalt derselben an. Das Füllen des Gasometers geht auf folgende Weise vor sich. Ist das Austrittsrohr des Gasbehälters geschlossen und strömt durch das Zufuhrrohr Gas ein, so sammelt sich dasselbe zwischen dem Stande des Wassers und der gewölbten Decke des Gasbehälters an und erleidet eine Pressung, welche auf die Oberfläche des Wassers wirkt, in deren Folge das Wasser in der Glocke sinkt und ausserhalb derselben in dem Wasserbehälter steigt. Hat das Wasser in dem Raume zwischen der Wandung des Wasserbehälters und der Glocke die Höhe erreicht, bei welcher der Wasserdruck dem Gewichte der im Wasser stehenden Glocke gleich ist, so hebt sich, fernes Zuströmen des Gases vorausgesetzt, die Glocke und wird mit Gas gefüllt. Wird, nach beendigtem Füllen der Glocke das Austrittsrohr geöffnet, so sinkt die Glocke in dem Verhältniss, als das Gas ausströmt, in den Wasserbehälter ein, bis sie den Boden des letzteren erreicht hat. Das Gewicht der Glocke bestimmt den Druck, unter welchem das Gas in den Röhrenleitungen den Brennern zugeführt wird.

Firle in Breslau untersuchte 1860 Steinkohlengas nach dem Austritt aus dem Röhrencondenser (a), nach dem Austritt aus dem Kokscondenser (b), nach dem Austritt aus der Waschmaschine (c), nach dem Austritt aus dem mit dem Laming'schen Mittel beschickten Reiniger (d), endlich nach dem Austritt aus dem Kalkreiniger (e); letzteres ist mithin vollständig gereinigtes Gas.

	a.	b.	c.	d.	e.
Wasserstoff	37,97	37,97	37,97	37,97	37,97
Sumpfgas	39,78	38,81	38,48	40,29	39,37
Kohlenoxyd	7,21	7,15	7,11	3,93	3,97
Schwere Kohlenwasserstoffe	4,19	4,66	4,46	4,66	4,29
Stickstoff	4,81	4,99	6,89	7,86	9,99
Sauerstoff	0,31	0,47	0,15	0,48	0,61
Kohlensäure	3,72	3,87	3,39	3,33	0,41
Schwefelwasserstoff	1,06	1,47	0,56	0,36	—
Ammoniak	0,95	0,54	—	—	—

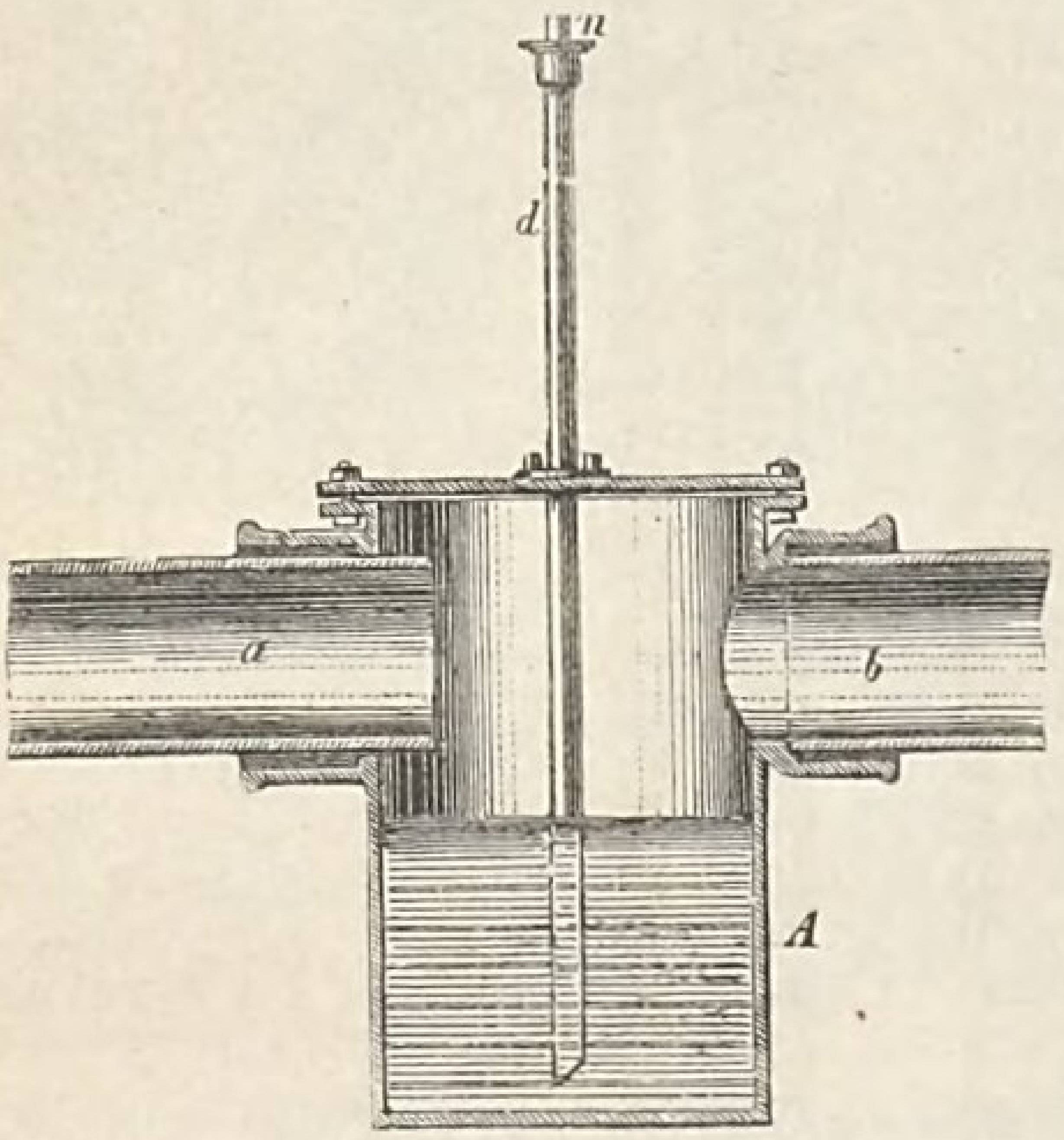
Vertheilung des Leuchtgases.

Die Vertheilung des Leuchtgases. Der Druck, durch welchen die Bewegung des Gases in den Leitungsröhren bedingt wird, ist der einer bestimmten Wasserhöhe entsprechende Druck des Gasometers. Von der Grösse dieses Druckes und von der Menge des Gases, welche in einem bestimmten Zeitraume auf eine gewisse Entfernung durch die Röhre geleitet werden soll, aber auch von dem spec. Gew. des Leuchtgases und den Abweichungen der Röhre von der Horizontalen ist der Durchmesser abhängig, welcher der Röhre gegeben werden muss, damit die Bewegung durch die Reibung, welche das Gas in den Röhren erleidet, nicht verzögert und

daher in grösseren Entfernungen der Druck auf das fortbewegte Gas in dem Grade vermindert werde, dass die Flammenhöhe des Brenners abnehme.

Die Röhren zur Hauptleitung (die Strassenleitung) sind aus Gusseisen und werden 0,6 bis 1,6 Meter tief in die Erde gelegt; für die kleineren Zweigleitungen (die Häuserleitung) bedient man sich meist starker schmiedeeiserner Röhren. Die Röhren werden, nachdem sie auf ihre Gasdichte geprüft worden sind, mit einem Theeranstrich versehen und gasdicht mit einander verbunden, indem der Raum zwischen dem eingeschobenen Röhrenstück und der inneren Wand des Muffes mit einem geeigneten Kitt ausgefüllt wird. Ungeachtet sorgfältiger Verdichtungen des Röhrensystemes ist ein Verlust an Gas nicht zu vermeiden. In einzelnen Gasanstalten beträgt der Verlust 15 bis 20 Proc. Selbst bei sorgfältig angelegten Röhrensystemen macht der Gasverlust 5 bis 7 Proc. der Jahresproduktion aus. Die Hauptrohrleitungen müssen möglichst weit sein, um in Folge geringerer Reibung des Gases das Ausscheiden des Naphtalins und der flüssigen Kohlenwasserstoffe zu verhindern. — Um die während der Fortbewegung des Gases in der Röhrenleitung condensirten Wässerdämpfe und flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche nach ihrer Verdichtung der Strömung des Gases Hindernisse bereiten, zu beseitigen, bringt man in der Röhrenleitung und zwar an den tiefst gelegenen Stellen derselben Wassersammler (Wassertöpfe, Siphons) an. Ein solcher Apparat (Fig. 400) ist ein gusseisernes cylindrisches Gefäss *A*, das mit zwei Muffen *m* und *n* versehen ist, in welche die Gasröhren *a* und *b* münden. Durch die Mitte des gut schliessenden Deckels geht ein eisernes Rohr *d*, welches in dem Wassersammler fast bis auf den Boden, ausserhalb aber fast bis zum Strassenpflaster reicht und oben durch eine Schraube *n* verschlossen ist. Durch dieses Rohr wird mit Hülfe einer aufgeschraubten Pumpe das Condensationswasser aus dem Wassersammler entfernt. — Die Ableitungsröhren in den Gebäuden und im Innern derselben sind, wie oben bemerkt, aus Schmiedeeisen, oder seltener aus Blei. Die Bleiröhren haben zwar den Vortheil der bequemen Handhabung, aber auch den Nachtheil der Leichtzerstörbarkeit. Zinn-, Messing- und Kupferröhren sind zu theuer; die Leitungsröhren aus Messing nämlich platzen sehr leicht in der Naht, wenn sie gebogen werden, die Kupferröhren dagegen werden von dem Gas, besonders wenn es von Ammoniak nicht sorgfältig gereinigt wurde, stark angegriffen. Auch bilden sich in den kupfernen Röhren explosive Gemische, wie Crova gezeigt hat, wesentlich aus Acetylenkupfer bestehend, welche zu gefährlichen Explosionen Veranlassung geben können.

Fig. 400.



Zur Prüfung von Leuchtgas auf Kohlensäure ist zum Zweck der Betriebscontrole der Seite 217 beschriebene Apparat zu verwenden. Zur Bestimmung des Gesammtschwefels wird nach F. Fischer das genau gemessene Gas zu dem auf einer Holz- oder Korkplatte befestigten Gasrohre *b* (Fig. 401 S. 943) geführt, über dessen Ausströmungsspitze ein weiteres Glasrohr *e* in einem einfachen Halter verschiebbar angebracht ist, so dass die ganze Vorrichtung einen gläsernen Bunsenbrenner darstellt. Die Gaszufuhr wird so geregelt, dass stündlich etwa 25 Liter zur Verbrennung kommen. Ueber dem mehrfach rechtwinklig gebogenen Rohre *c* ist ein kleines Tropfgefäss *a* mittels eines Halters befestigt, aus welchem man eine unter Abkühlen hergestellte Lösung von 1 Th. Brom in etwa 12 Th. 20proc. schwefelsäurefreier Kalilauge so langsam eintropfen lässt, dass stündlich 2 bis 3 Kubikcentim. derselben in dem Rohre *c* herunterfliessen, um auch die letzten Reste der gebildeten Schwefelsäure und Schwefligsäure aus den aufsteigenden Verbrennungsgasen zu absorbiren. Sind so etwa 100 Liter Gas verbrannt, so nimmt man die Rohre *B* und *c* ab, spült dieselben mit etwas Wasser aus, bringt den Inhalt der Flasche *A* sammt Waschwasser in einem Becherglase zum Sieden,

säuert mit Salzsäure an, und fällt mit Chlorbaryum. 233 Milligrm. $BaSO_4$ entsprechen 32 Milligr. Schwefel.

Der zur Ausführung der Gesammtanalyse[1]) von Leuchtgas oder Generatorgasen und dgl. verwendbare Apparat von F. Fischer besteht im Wesentlichen aus dem Arbeitsrohr *A* (Fig. 402), dem Messrohr *M* und dem Druckrohr *D*. Die Verbindung der dickwandigen Capillarröhren bei *e* geschieht mittels Kautschuckschlauches, welcher dann noch mit fettem Copallack völlig überzogen wird. Um das Messrohr mit Quecksilber gut ausmessen zu können, ist es bei *s* abgesprengt, dann aber durch übergeschobenen Gummischlauch und umgelegte Messinghülse an dem Verbindungsstück *v* befestigt, welches zu dem offenen Quecksilberstandrohr *D* und mittels eines starken Gummischlauches *g* zu einer Quecksilberflasche *L* führt. Das Verbindungsstück *v* wird dann noch in passender Weise auf der Bodenplatte *m* befestigt.

Fig. 401.

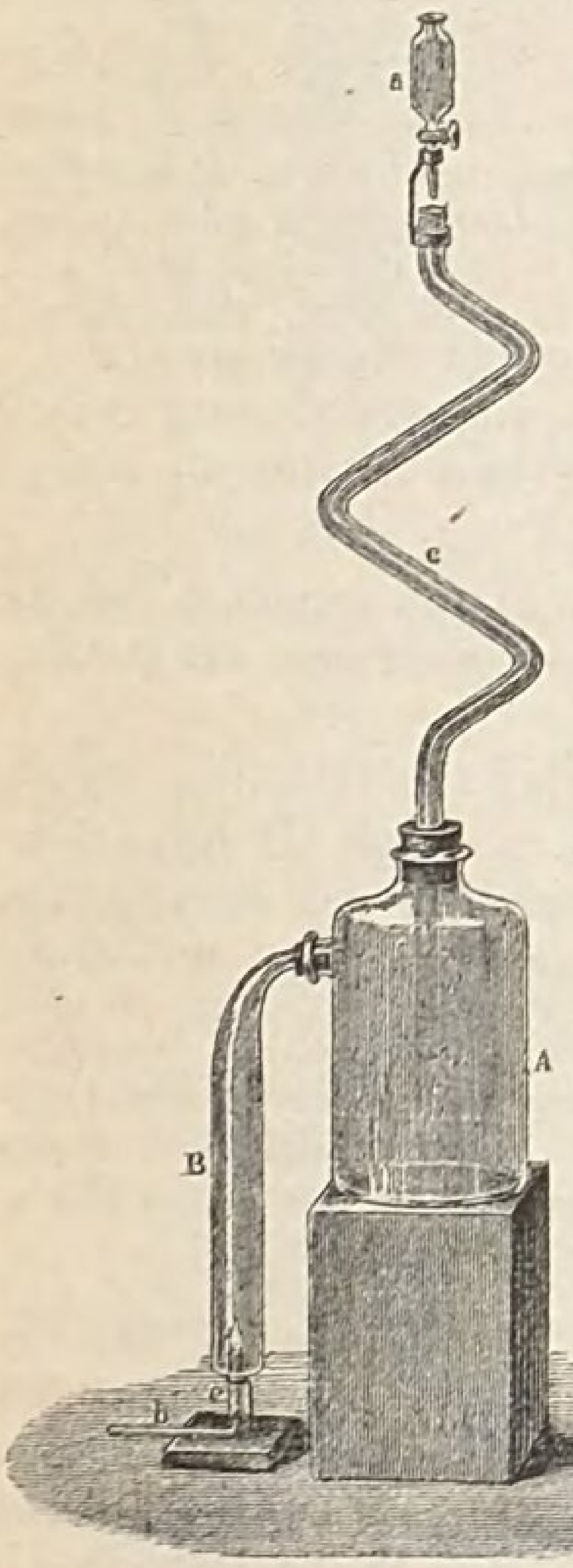
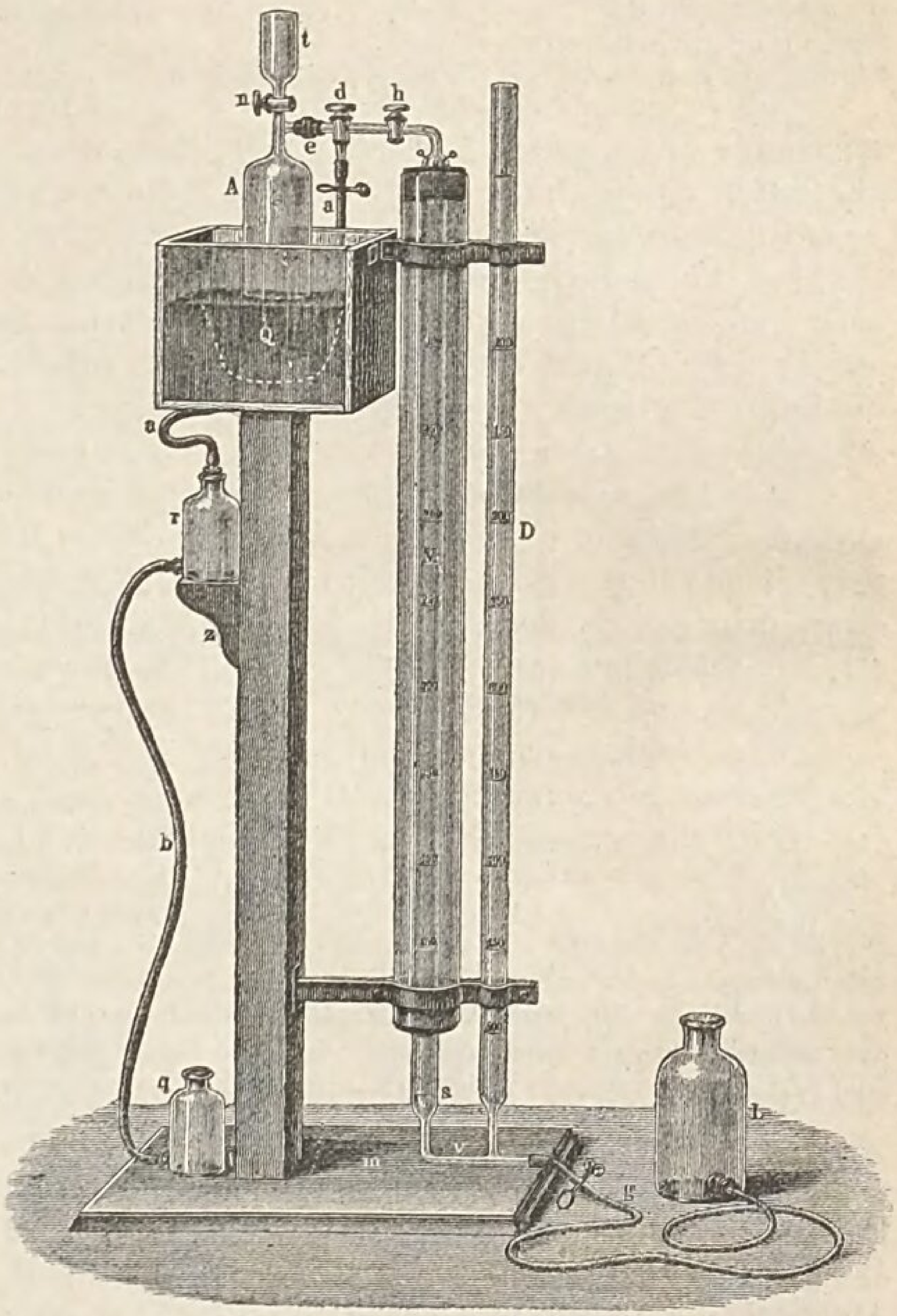


Fig. 402.



Zur Ausführung der Analyse z. B. der Generatorgase von Retortenöfen füllt man durch Heben der Quecksilberflasche die Rohre *M* und *D*, dann durch Senken derselben bei entsprechender Stellung des Hahnes *d* die Arbeitsglocke *A* und schliesslich das Messrohr *M* völlig mit Quecksilber. Nun lässt man die Gasprobe in der Glocke *A* aufsteigen. Dann saugt man dasselbe durch Senken der Flasche *L* in das Messrohr *M* und schliesst die Hähne *h* und *d*. Ist der Quecksilberstand in beiden Röhren

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 287.

M und *D* abgelesen, so lässt man durch Heben der Flasche *L* und Oeffnen des Quetschhahnes auf dem Schlauche *g* das Quecksilber im Rohr *D* aufsteigen, um dann nochmals beide Quecksilbersäulen abzulesen und so die in *M* eingeschlossene Gasprobe unter dem Druck von zwei verschiedenen Quecksilbersäulen messen zu können.

Ist im Arbeitsrohr *A* noch Gas zurückgeblieben, welches nicht im Rohre *M* Platz fand, so bringt man durch den Dreiweghahn *d A* mit der Quecksilberflasche *r* in Verbindung, öffnet den Quetschhahn auf dem Schlauche *a*, setzt die Flasche *r* auf die kleine mit Schutzwand versehene Console *z*, so dass das Quecksilber durch Schlauch *b* nach *q* abfliesst und in Folge des dadurch in *r* gebildeten Vacuums das Quecksilber der Wanne *Q* in *A* aufsteigt. Ist so das Gas nach *r* übergesaugt, Hahnrohr und Schlauch *a* mit Quecksilber gefüllt, so schliesst man den Quetschhahn wieder.

Nun bringt man in den Trichter *t* etwa 0,7 Kubikcent. Kalilauge, welche erforderlichenfalls vorher durch Erwärmen möglichst luftfrei gemacht ist, und lässt die Flüssigkeit durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *n* nach *A* übertreten, so dass aber noch einige Tropfen in *t* zurückbleiben, um den Eintritt von Luft zu verhindern. Man öffnet die Hähne *h* und *d*, treibt das Gas durch Heben der Flasche *L* von *M* nach *A*, saugt nach einigen Minuten nach *M* zurück, nochmals nach *A*, nach beendeter Absorption wieder nach *M* und schliesst den Hahn *h*, sobald die Absorptionsflüssigkeit *d* fast erreicht. Nun wird wie vorhin doppelt abgelesen; um sich von der völligen Absorption zu überzeugen, kann man das Gas noch einmal nach *A* bringen und wieder messen.

Man lässt nun durch Trichter *t* etwa 0,5 Kubikcent. Pyrogallussäurelösung (1 : 10) eintreten, bringt in beschriebener Weise das Gas nach *A*, nach etwa 10 Minuten zurück nach *M* und liest wieder doppelt ab. Sind so Kohlensäure und Sauerstoff bestimmt, so saugt man mittels der Flaschen *r* und *q* in vorhin erwähnter Weise zunächst die Absorptionsflüssigkeit aus *A*, lässt durch den Trichter *t* etwas Wasser eintreten, saugt dieses durch *a* ab und so fort bis Glocke *A* völlig gereinigt ist.

Man erhitzt nun in einem etwa 7 Centim. langen und 1 Centim. weiten Reagensrohr mit aufgesetztem Gummistopfen und eingesetztem engen Glasrohr etwa 0,4 Grm. chlorsaures Kalium, lässt, nachdem die Luft ausgetrieben, den entwickelten Sauerstoff in der Glocke aufsteigen und saugt von diesem nach *M* über; die Menge des brennbaren Gasgemisches soll 20 bis 40 Proc. des Gesammtvolums betragen. Enthält das Gas nämlich mehr als 64 Vol. brennbares Gas auf 100 Vol. nicht brennbares, so entsteht die doppelte Gefahr, dass der Apparat in Folge der heftigen Explosion zertrümmert werden (welche man dadurch wesentlich vermindern kann, dass man bei zu erwartender heftiger Explosion das Gas durch Senken der Flasche *L* ausdehnt), und dass sich (nach Bunsen) mit einem Theile Stickstoff Salpetersäure bilden kann. In diesem Falle muss eine entsprechende Menge überschüssiger Luft bekannter Zusammensetzung oder Stickstoff zugesetzt werden. Man lässt auf 100 Theile der Gasprobe bei Generatorgasen 40 bis 50 Th. Sauerstoff, bei sogen. Wassergas aber 80 bis 100 Sauerstoff, ausserdem noch 100 bis 150 Th. Luft zutreten. Nun lässt man zwischen den Platindrähten einen Induktionsfunken überspringen [1]), bestimmt durch Ablesen die Contraction, dann wie vorhin die gebildete Kohlensäure und den überschüssigen Sauerstoff.

Die Analyse ist nun beendet; man entfernt in der erwähnten Weise die Absorptionsflüssigkeit aus der Glocke *A*, lässt dann auch etwas Wasser nach *M* übertreten und treibt dieses durch Heben der Flasche *L* bei entsprechender Stellung des Hahnes *d* nach *r*, worauf man sofort zur nächsten Analyse schreiten kann. Rohr *M* ist daher immer hinreichend feucht.

1) So lange man noch nicht geübt ist, stellt man der Sicherheit wegen zwischen Apparat und Auge eine dickte Glasscheibe auf. Mit völlig unbekannten Gasen macht man einen Vorversuch mit einer kleinen Probe.

Tension des Wasserdampfes nach Regnault.

t	e	t	e	t	e	t	e
10,0	9,17	14,0	11,91	18,0	15,36	22,0	19,66
2	9,29	2	12,06	2	15,55	2	19,90
4	9,41	4	12,22	4	15,75	4	20,14
6	9,54	6	12,38	6	15,95	6	20,39
8	9,67	8	12,54	8	16,15	8	20,64
11,0	9,79	15,0	12,70	19,0	16,35	23,0	20,89
2	9,92	2	12,86	2	16,55	2	21,14
4	10,05	4	13,03	4	16,76	4	21,40
6	10,19	6	13,20	6	16,97	6	21,66
8	10,32	8	13,37	8	17,18	8	21,92
12,0	10,46	16,0	13,54	20,0	17,39	24,0	22,18
2	10,60	2	13,71	2	17,61	2	22,45
4	10,73	4	13,89	4	17,83	4	22,72
6	10,88	6	14,06	6	18,05	6	23,00
8	11,02	8	14,24	8	18,27	8	23,27
13,0	11,16	17,0	14,42	21,0	18,50	25,0	23,55
2	11,31	2	14,61	2	18,72	2	23,83
4	11,46	4	14,79	4	18,95	4	24,12
6	11,61	6	14,98	6	19,19	6	24,41
8	11,76	8	15,17	8	19,42	8	24,70

Log 1 + 0,00366 . t.

t	log	t	log	t	log	t	log
10,0	0,01561	14,0	0,02170	18,0	0,02771	22,0	0,03363
2	01592	2	02200	2	02801	2	03393
4	01623	4	02230	4	02831	4	03422
6	01653	6	02261	6	02861	6	03452
8	01683	8	02291	8	02891	8	03481
11,0	0,01714	15,0	0,02321	19,0	0,02921	23,0	0,03510
2	01744	2	02351	2	02951	2	03539
4	01775	4	02381	4	02980	4	03568
6	01805	6	02411	6	03009	6	03598
8	01836	8	02441	8	03039	8	03627
12,0	0,01867	16,0	0,02471	20,0	0,03068	24,0	0,03656
2	01897	2	02501	2	03098	2	03685
4	01928	4	02531	4	03128	4	03714
6	01958	6	02561	6	03157	6	03744
8	01989	8	02591	8	03187	8	03772
13,0	0,02019	17,0	0,02621	21,0	0,03216	25,0	0,03802
2	02049	2	02651	2	03246	2	03831
4	02079	4	02681	4	03275	4	03860
6	02110	6	02711	6	03305	6	03889
8	02140	8	02741	8	03334	8	03918

Die Berechnung der erhaltenen Resultate geschieht auf 0° und 1000 Millim. Barometerstand nach

$$V = \frac{v\,(B - b - e)}{1000\,[1 + (0{,}00366\,t)]}$$

Bei einer Analyse ergab z. B. die Ablesung des Barometers 756,6 Millim. bei 20,8°, so dass

bei 2,7 Millim. Correction für die gläserne Scala[1]) B = 753,9 Millim. Der Ablesung im Messrohr M = 546,0 entspricht v = 553,5. Der Qecksilberstand im Druckrohr D war ebenfalls 546,0, folglich b = 0, und da bei 20,8° e = 18,3 Millim., so ist (B—b—e) = 735,6 Millim. und V = 378,34, da:

log 553,5	2,74312
log 735,6	2,86664
log 1000 . (1 + 0,00366 . 20,8)	3,03187
folglich log V	2,57789
und V	378,34

Zusammengestellt mit der zweiten Ablesung:

M	v	D	(B—b—e)	V
546,0	553,5	546,0	735,6	378,34
370,0	378,8	29,1	1075,3	378,41
			Mittel	378,38

Stimmen die beiden Ablesungen nicht bis mindestens auf 0,3 überein, so ist irgendwo ein Fehler gemacht, und der Versuch muss wiederholt werden.

Bei der Untersuchung der Gase aus den Destillirröhren eines Zinkofens ergab sich z. B.:

	v	(B—b—e)	t	V
Anfängliches Gasvolum . . .	284,0	461,6	21,0	121,74
Nach Absorption von CO_2 . .	255,7	432,8	21,0	102,77
Nach Zulass von Sauerstoff . .	405,3	584,9	20,9	220,21
Nach der Explosion	268,4	444,4	21,9	110,42
Nach Absorption von CO_2 . .	178,2	353,5	21,4	58,42

Somit, da das überschüssige Gas fast reiner Sauerstoff war:

Kohlensäure	18,97 Vol.
Stickstoff	Spur
Contraction (n)	109,79
Gebildete Kohlensäure . . .	52,00

Nun geben nach der Gleichung $CO + O = CO_2$ 2 Vol. Kohlenoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlensäure, somit eine Contraction von $^1/_2$, nach $CH_4 + 4O = CO_2 + 2H_2O$ 2 Vol. Methan mit 4 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlensäure, somit eine Contraction von 2, und nach $H_2 + O = H_2O$ gibt Wasserstoff eine Contraction von $^3/_2$. Die drei Gase geben sonach eine Contraction von $^1/_2$ c, 2 m und $^3/_2$ w; die Gesammtcontraction n ist gleich der Summe der einzelnen Verdichtungen, oder

$$n = \frac{1}{2} c + 2 m + \frac{3}{2} w.$$

Ferner ist die Menge der gebildeten Kohlensäure k = c + m und das Gesammtvolumen V = c + m + w, folglich die Menge von:

Wasserstoff $w = V - k$
Kohlenoxyd $c = \frac{1}{3} k + V - \frac{2}{3} n$
Methan $m = \frac{2}{3} k - V + \frac{2}{3} n$.

1) Reduction der Barometerablesung an gläserner Scale auf 0°.

B — b	Correct	B — b	Correct	B — b	Correct
400	0,0684	600	0,1027	800	0,1369
20	0,0719	20	0,1061	20	0,1403
40	0,0753	40	0,1095	40	0,1437
60	0,0787	60	0,1129	60	0,1471
80	0,0821	80	0,1163	80	0,1506
500	0,0856	700	0,1198	900	0,1540
20	0,0890	20	0,1232	20	0,1574
40	0,0924	40	0,1266	40	0,1608
60	0,0958	60	0,1300	60	0,1643
80	0,0992	80	0,1335	80	0,1677

Die Zusammensetzung des Gases ist demnach:

Kohlensäure	18,97 Vol.	15,58 Proc.
Kohlenoxyd	46,91	38,52
Methan (Sumpfgas) . . .	5,08	4,17
Wasserstoff (102,77—52) . .	50,77	41,70
Stickstoff	Spur	Spur

Man arbeitet mit diesem Apparat rasch und sicher, doch ist besonders darauf zu sehen, dass die Hähne *d* und *h* gut eingeschliffen sind und absolut dicht halten; *n* ist leichter dicht zu halten, weil über demselben sich fortwährend Flüssigkeit befindet. Als Hahnschmiere ist ein Gemisch von Vaseline mit geschmolzenem Kautschuk zu empfehlen.

Zur Untersuchung des Leuchtgases bestimmt man zunächst in der angegebenen Weise Kohlensäure und Sauerstoff, spült dann die Arbeitsglocke *A* mit Wasser aus, welches durch den Dreiweghahn abgesaugt wird, wobei auch das im Trichter zurückgehaltene Wasser mittels durch den Trichter *t* eingelassenen Quecksilbers verdrängt wird, worauf man die Gasprobe in die Arbeitsglocke zurücktreten lässt. Man schiebt nun eine nach Bunsen's Vorschlag mit stark rauchender Schwefelsäure getränkte, an einem Platindrahte befestigte Kokskugel in der Glocke in die Höhe, so dass sich die Kugel etwa mitten im Gase befindet. Um eine vollständige Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe zu erzielen, ersetzt man nach etwa 10 Minuten diese Kugel durch eine andere, ebenfalls mit an Anhydrid reicher Schwefelsäure getränkte Kugel, entfernt auch diese nach etwa 25 Minuten, lässt durch den Trichter etwas Kalilauge eintreten und saugt nach einigen Minuten das zurückgebliebene Gas in das Messrohr *M*. Von diesem so von Kohlensäure, Sauerstoff und schweren Kohlenwasserstoffen befreiten Gase lässt man durch den Dreiweghahn *d* so viel entweichen, dass im Messrohre nur 50 bis 60 Vol. (bei gewöhnlichem Drucke) zurückbleiben, lässt dann 60 bis 70 Vol. Sauerstoff und etwa 150 Vol. atmosphärische Luft (von bekanntem Sauerstoffgehalte) zutreten, entzündet das Gasgemisch durch einen zwischen den Platindrähten überspringenden Inductionsfunken, bestimmt die Menge des zurückgebliebenen Gases, dann den Gehalt desselben an Kohlensäure und Sauerstoff. Das Mittel von je zwei gut stimmenden Ablesungen wird den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt.

Eine so ausgeführte Untersuchung von hannoverschem Leuchtgase ergab, reducirt auf 1000 Millimeter und 0°:

Angewendete Gasmenge	173,41
Nach Absorption von Kohlensäure	172,01
Desgl. von Sauerstoff	171,88
Nach Behandlung mit SO_3	166,38

Ferner:

Hiervon angewendete Gasmenge	37,10
Nach Zulass von Sauerstoff	88,59
Nach Zulass von Luft	194,35
Nach der Explosion	136,35
Nach Absorption von Kohlensäure	118,56
Nach Absorption von Sauerstoff	84,15

Auf 100 Th. Leuchtgas berechnet, ergaben sich also:

Kohlensäure	0,81
Sauerstoff	Spur
Durch SO_3 absorbirte schwere Kohlenwasserst.	3,17
Nicht absorbirbare Bestandtheile	96,02

Da die bei der Untersuchung der letzteren verwendete Luft 79,20 Proc. Stickstoff enthielt, 105,76 Vol. daher 83,76, so enthielten die verwendeten 37,10 Vol. Gas 0,39 Stickstoff und 36,71 brennbare Gase (v), welche eine Contraction von 58,00 (n) und 17,79 Kohlensäure (k) ergaben. Auf obige 96,02 Vol. umgerechnet, ist somit v = 95,01, k = 48,74 und n = 150,11. Die 96,02 Vol. von Schwefelsäure nicht absorbirbare Gase bestanden somit aus:

60*

Methan (CH_4)	37,55
Kohlenoxyd	11,19
Wasserstoff	46,27
Stickstoff	1,01

Zur Bestimmung der näheren Bestandtheile der von Schwefelsäure absorbirbaren Gase werden etwa 50 Volumen des von Kohlensäure und Sauerstoff befreiten Leuchtgases in gleicher Weise mit Sauerstoff und Luft gemischt verbrannt:

Angewendetes Gas	40,02
Nach Zulass von Sauerstoff	100,26
Nach Zulass von Luft	196,16
Nach der Explosion	132,82
Nach Absorption von Kohlensäure	109,33

Die Probe ergab somit eine Contraction von 63,34 und 23,49 Kohlensäure oder auf 99,19 von Kohlensäure und Sauerstoff befreites Gas 156,98 und 58,22. Hiervon die für obige, von schweren Kohlenwasserstoffen befreiten 96,02 Vol. erhaltenen Zahlen abgezogen, ergeben sich für die 3,17 Volumen durch Schwefelsäure absorbirbaren Gase 9,48 Kohlensäure (k) und 6,87 Contraction (n).

Nun geben nach der Gleichung $C_2H_4 + 6O = 2CO_2 + 2H_2O$ 2 Vol. Aethylen mit 6 Vol. Sauerstoff 4 Vol. Kohlensäure, somit eine Contraction von 2; nach der Gleichung $C_3H_6 + 9O = 3CO_2 + 3H_2O$ 2 Vol. Propylen mit 9 Vol. Sauerstoff 6 Vol. Kohlensäure, somit 2,5 Contraction und nach $C_6H_6 + 15O = 6CO_2 + 3H_2O$ geben 2 Vol. Benzol mit 15 Vol. Sauerstoff 12 Vol. Kohlensäure, also ebenfalls 2,5 als Contraction. Bezeichnet man daher Aethylen mit a, Propylen mit p und Benzol mit b, so erhält man:

$$v = a + p + b, \quad k = 2a + 3p + 6b, \quad n = 2a + 2{,}5\,p + 2{,}5\,b$$

und daraus:

$$a = 5v - 2n, \quad p = \tfrac{1}{3}(8n - 14v - k), \quad b = \tfrac{1}{3}(2v + k - 2n),$$

folglich 2,11 Aethylen, 0,37 Propylen und 0,69 Benzol. Das Leuchtgas hatte daher folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Benzol C_6H_6	0,69	1,33	0,66
Propylen C_3H_6	0,37	1,21	0,72
Aethylen C_2H_4	2,11	2,55	2,01
Methan CH_4	37,55	34,02	25,28
Wasserstoff	46,27	46,20	52,75
Kohlenoxyd	11,19	8,88	4,00
Kohlensäure	0,81	3,01	1,40
Sauerstoff	Spur	0,65	—
Stickstoff	1,01	2,15	3,18

Zum Vergleiche ist die von Bunsen ausgeführte Untersuchung des Heidelberger Gases (II) und des von Blochmann untersuchten Königsberger Gases (III) beigesetzt.

Das Gas am Verbrauchsorte.

Das Gas am Verbrauchsorte. Seitdem man in der Gasfabrikation das ehedem gebräuchliche Verfahren, die Zahlung nach den einzelnen Flammen zu erheben, durch das weit zweckmässigere ersetzt hat, das Gas dem Volumen nach abzugeben, hat man allgemein die Gasuhren (Gasmesser, Compteurs) eingeführt, mittelst deren die abgegebene Gasmenge (nach Kubikfussen oder Kubikmetern) gemessen werden kann.

Die Gasuhren lassen sich in zwei Abtheilungen bringen, je nachdem man dabei ohne oder mit Wasser oder einer anderen Sperrflüssigkeit operirt. Erstere, die trockenen Gasuhren, in den meisten der vorgeschlagenen Constructionen übereinstimmend mit ledernen Blasebälgen oder anderen cylindrischen oder radförmigen Windgebläsen, obgleich die ursprünglichen, waren lange Zeit ausser Gebrauch gesetzt, weil die elastischen Wandungen und deren Gelenke leicht die nöthige Beweglichkeit verloren, bis sie in neuerer Zeit in verbesserter Construktion wieder auftraten und vielfach gebraucht werden. — Bei den nassen Gasuhren kann man wieder solche unterscheiden, wo der Messapparat a) wie bei der ersten im J. 1815 von S. Clegg construirten Gasuhr und dem im J. 1861 von Hansen beschriebenen Gasmessapparat aus abwechselnd senkrecht auf- und absteigenden Glocken besteht, nach Art der grossen Gasbehälter und wo die Sperrflüssigkeit nicht wie bei der zweiten Art (b) zugleich das Messvolumen

mit bestimmt; b) in seinem Haupttheil aus einer mit Abtheilungen oder Kammern versehenen cylindrischen Blechtrommel besteht, welche sich in einem grösseren metallenen Gehäuse um eine horizontale Axe dreht (System der rotirenden Trommel).

Die nasse Gasuhr mit rotirender Trommel ist 1817 von Clegg erfunden worden; später wurde dieselbe von Crosley wesentlich verbessert. Eine derartige Gasuhr von der allgemein üblichen Construktion ist in den Figuren 403, 404, 405 und 406 abgebildet. Sie besteht aus einem cylindrischen Gehäuse aus Blech, in welchem sich eine auf einer Welle befestigte vierkammerige Trommel, die reichlich bis zur Hälfte im Wasser liegt, unter dem Druck des Gases und der, durch denselben zu gleicher Zeit bedingten ungleichen Wasserstände der Gas aufnehmenden und Gas abgebenden Trommelabtheilungen sich dreht, während die Axe der Trommel eine

Fig. 403.

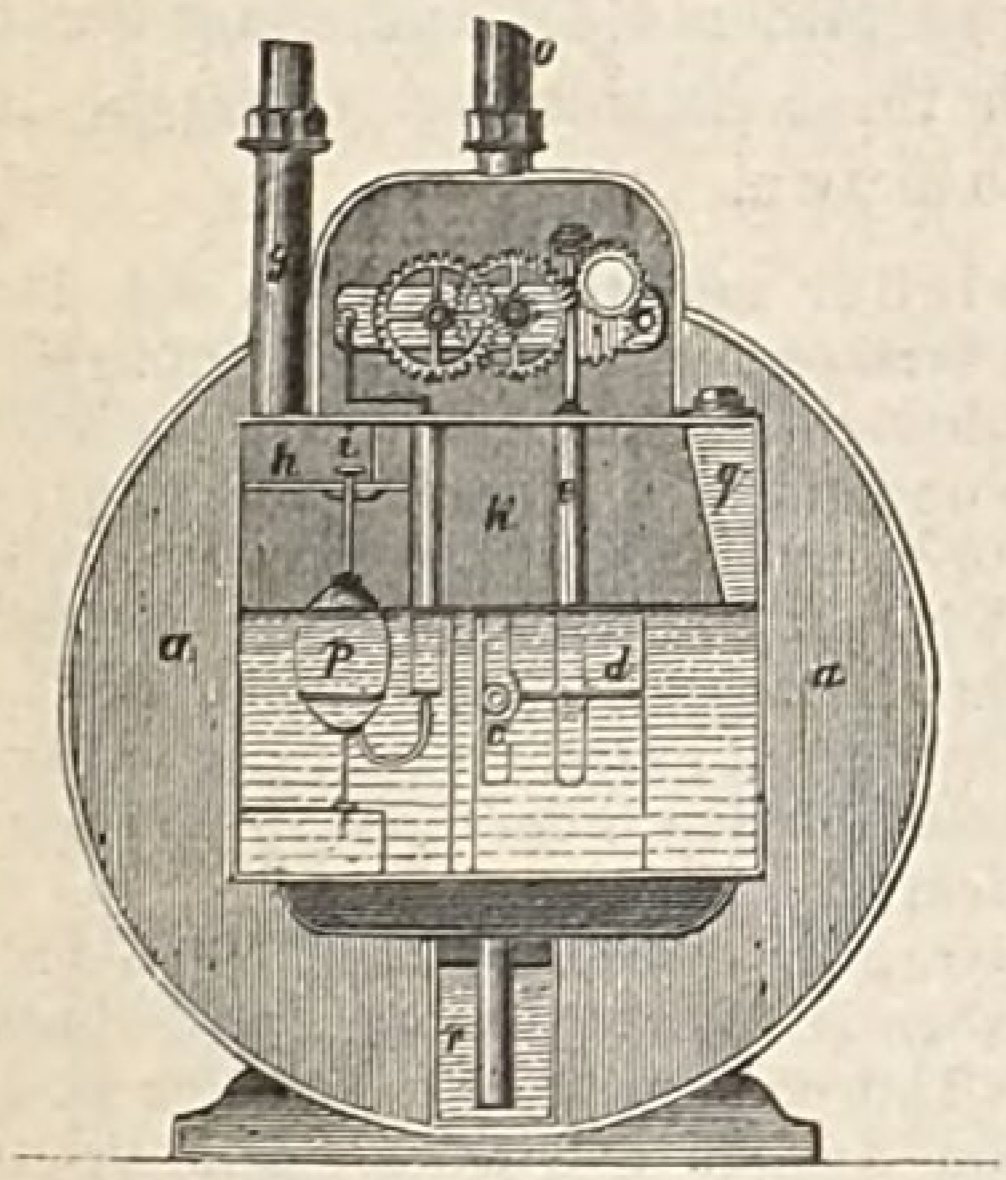


Fig. 404.

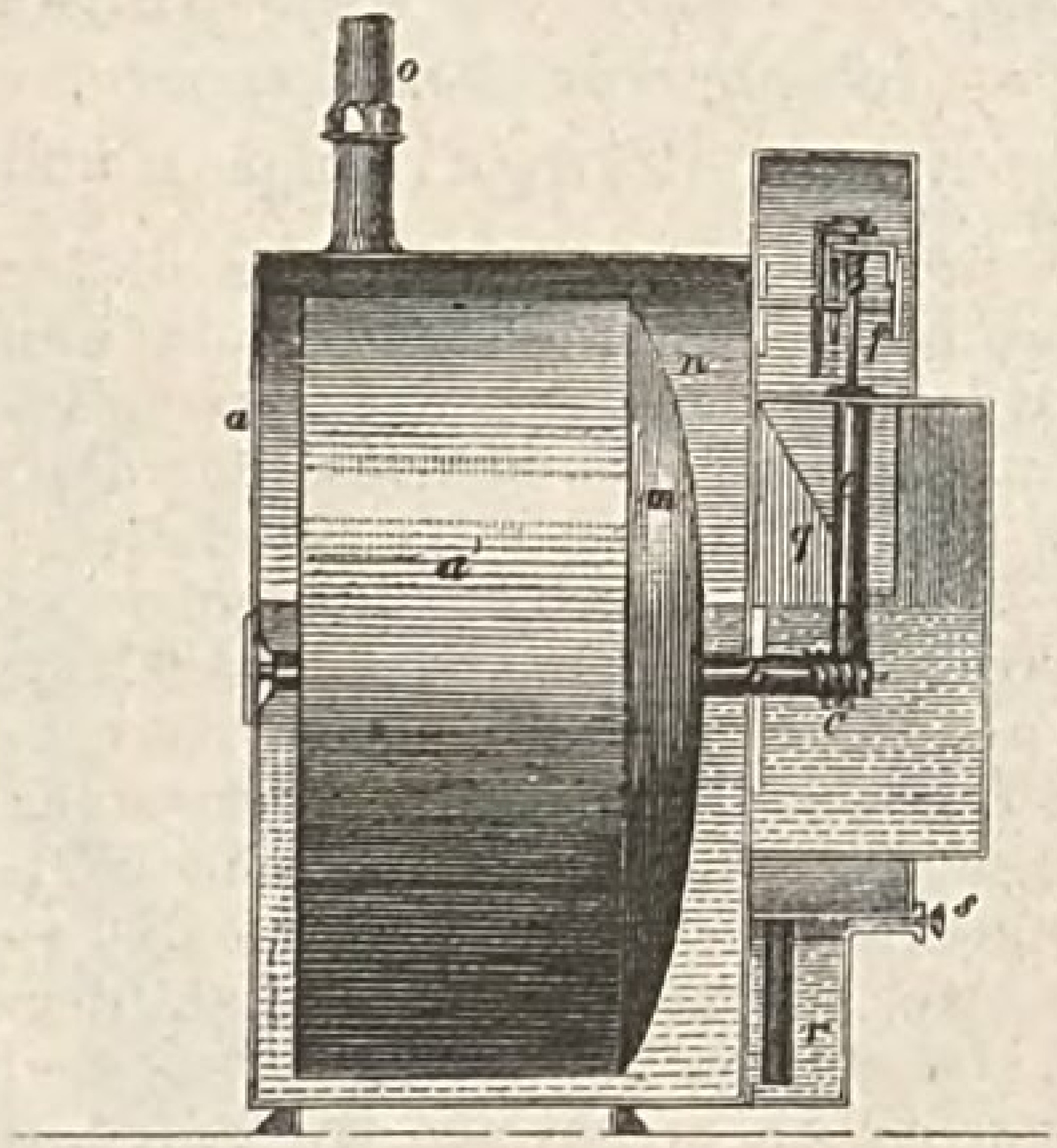


Fig. 405.

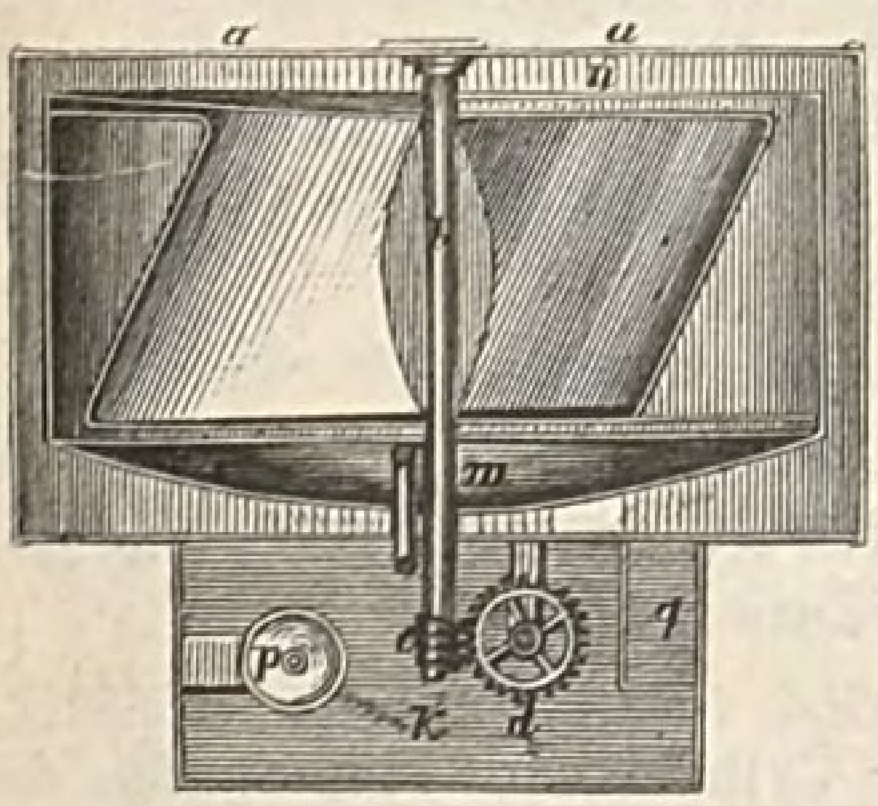
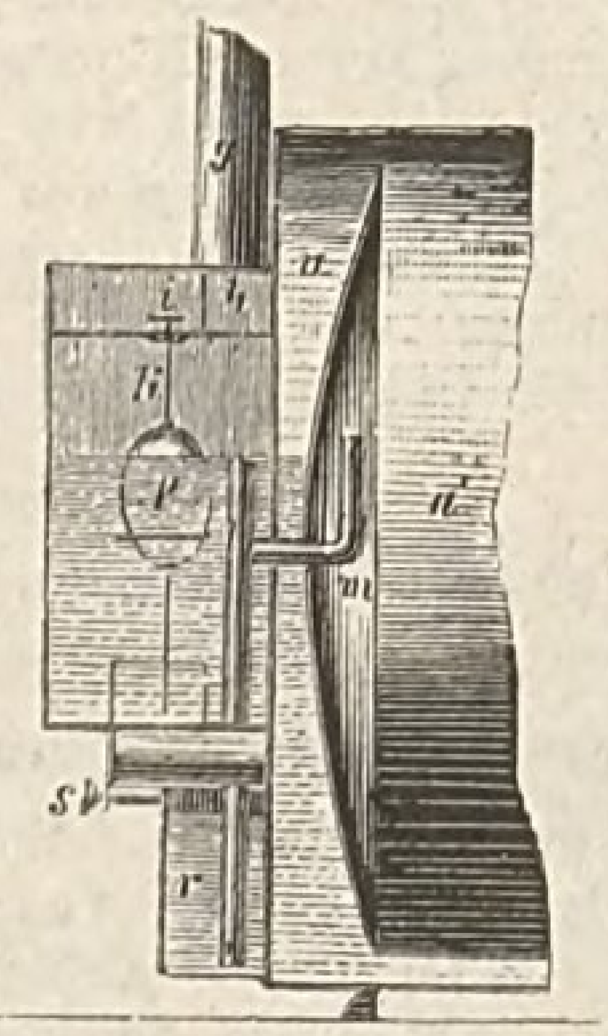


Fig. 406.



Zählvorrichtung in Bewegung setzt, um die Zahl der Trommelumgänge, somit das durchgegangene Gas, nach Kubikmetern zu zählen. Fig. 403 zeigt den Apparat, die Deckplatte weggedacht, welche den vorderen Theil, der zur Aufnahme der Regulirvorrichtungen bestimmt ist, verschliesst, Fig. 404 zeigt den Apparat in der einen Seitenansicht, Fig. 405 in der anderen, Fig. 406 endlich gibt einen horizontalen, über der Trommelaxe angenommenen Durchschnitt. *a* ist das Gehäuse, *a'* die Trommel, *b* die Trommelaxe, auf welcher die endlose Schraube *c* befestigt ist, die in das Rad *d* eingreift und die Anzahl der Trommelumdrehungen durch die Welle *e* auf das Uhrwerk *f* überträgt. Durch *g* tritt das Gas in den Kasten *h*, gelangt durch das Ventil *i* in den Raum *k*, durch das gebogene Rohr *l* in den vorderen Raum *m* der Trommel und aus dieser in die einzelnen Trommelabtheilungen. Aus den letzteren gelangt das Gas in den Raum *n*, in welchem es sich ansammelt und geht durch das Rohr *o* in die Privatröhrenleitung über. *i* ist das Schwimmerventil, *p* der Schwimmer, *q* das Wasserfüllrohr, *r* der Wasserkasten für überflüssiges Wasser und

s die Schraube zum Ablassen desselben. Wird nun der Haupthahn einer Privatröhrenleitung geöffnet, so strömt das Gas in die Gasuhr; ist der Brennerhahn geschlossen, so bleibt die Trommel ruhig liegen, sobald aber das Gas verbraucht wird, dreht sich die Trommel und das Uhrwerk registrirt das durch die Uhr gegangene Gas. Das Uhrwerk hat eine decimale Uebersetzung, in der Art, dass das erste Zifferblatt je 1, das zweite je 10, das dritte je 100 u. s. w. Kubikmeter Gas registrirt, und mithin nur die durch die Zeiger bezeichneten Zahlen hintereinander auszusprechen sind, um die Gesammtmenge des durch die Gasuhr geströmten Gases auszudrücken. Geben z. B. die Zeiger die Zahlen 3, 5, 2 und 8 an, so sind 3528 Kubikmeter Gas durch den Apparat gegangen. Alle die in neuerer Zeit vorgeschlagenen Vorrichtungen, welche einen constanten Wasserstand in der Gasuhr herbeizuführen bestimmt sind, werden sämmtlich mehr oder minder überflüssig, sobald man zur Füllflüssigkeit nicht Wasser, sondern eine andere nimmt, wie dies u. a. beim Glycerin der Fall ist, welches ausserdem noch das Einfrieren der Gasuhren verhindert.

Beleuchtungs-apparate.

Die Beleuchtungsapparate bilden die Verbindung der Privatleitung mit den Brennern. Je nach ihrer Anordnung unterscheidet man Wandlampen, Hängelampen und Stehlampen.

Zur Strassenbeleuchtung dienen Candelaber und Consolen, auf denen die Laternen befestigt werden. Die Entfernung der Strassenflammen beträgt 10 bis 30 Meter; die Höhe der Flammen über der Strassenlinie ist gewöhnlich 3 bis 3,6. Man ordnet die Laternen am besten abwechselnd zu beiden Seiten der Strasse an und sucht sie so einzutheilen, dass an die Kreuzung zweier Strassen stets eine Laterne zu stehen kommt, die beide Strassen zugleich beleuchtet. Die Candelaber sind hohe gusseiserne Säulen, die mehr oder weniger mit Ornamenten geziert sind und einen 0,6 bis 1,0 Meter langen durchbrochenen Sockel haben, der entweder direkt in den Boden gesetzt oder auf ein gemauertes Fundament gestellt wird; durch die Durchbrechung des Sockels tritt das Zuleitungsrohr, und ein durch den inneren Hohlraum des Candelabers gehendes schmiedeeisernes Rohr führt das Gas dem Brenner zu.

Die gebräuchlichen Laternen sind entweder vier- oder sechseckig, aus Blech oder Gusseisen, das Dach trägt oben einen Aufsatz, der durchbrochen ist, zur Abführung der Verbrennungsprodukte. Im unteren Boden ist die Laterne mit einem Thürchen versehen, das sich von aussen nach innen öffnet; es hat den Zweck, dass man beim Anzünden leicht zu dem Brenner gelangen kann.

Die Laternen werden von unten angezündet mit der an einer Stange befindlichen Anzündlampe. Die Anzündlampe besteht aus einem Oelgefäss von etwa 30 Millimeter Weite und 50 Millimeter Höhe, mit messingenem Dochthalter und flachem Docht von 6 bis 7 Millimeter Breite; über das Oelgefäss ist ein durchlöcherter Mantel aus Kupferblech von 150 bis 180 Millimeter Länge geschoben, und zur Luftzuführung sind unter dem Oelgefäss im Mantel auch Löcher angebracht. Diese Anzündlampe wird durch die Bodenthür in die Laterne gesteckt, der Hahn wird aufgestossen und dieselbe dann in die Nähe des Brenners gehalten, bis das ausströmende Gas sich an der Oellampe entzündet.

Brenner.

Die Brenner sind die Ausströmungsmündungen des Gases, an denen es entzündet wird; die Brenner sind von Eisen, Messing, Porzellan oder Speckstein. Die Brenner aus Porzellan und Speckstein haben vor denen aus Metall den Vorzug, dass sich die Gasausströmungsöffnungen nie durch Oxydation verstopfen.

Die hauptsächlichsten Arten der Gasbrenner sind folgende: 1) Der Einloch- oder Strahlenbrenner besteht aus einem kurzen, hohlen Cylinder, der oben durch eine mit einem feinen Loche versehene Deckplatte verschlossen ist. Das untere Ende ist entweder konisch abgedreht oder mit einem Schraubengewinde versehen. 2) Der Dreilochbrenner hat die nämliche Einrichtung wie der Einlochbrenner, nur ist die Deckplatte mit drei Oeffnungen versehen, welche entweder ein gleichschenkliges Dreieck bilden oder auch in einer Linie neben einander stehen. 3) Der Schnitt- oder Schlitzbrenner enthält im knopfförmigen Ende einen mit der Säge gemachten Einschnitt. Die Flamme ist flach, mehr breit als hoch, und findet bei der Strassenbeleuchtung häufige Anwendung. Der Form der Flamme wegen nennt man diesen Brenner auch Fledermausbrenner. Wenn zwei Schnittbrenner so gegeneinander geneigt sind, dass die beiden Flammen sich durchdringen und eine einzige Flamme bilden, so hat man den Zwillingsbrenner, der mehr Licht gibt, als die beiden einzelnen Brenner, aus denen er besteht, für sich zu entwickeln vermögen. 4) Der Manchesterbrenner (Zweilochbrenner, Fischschwanzbrenner) hat statt des Schlitzes des Schnittbrenners zwei Oeffnungen, welche unter einem Winkel von 90° gegen einander geneigt sind, sodass die beiden aus ihnen austretenden Gasströme sich gegenseitig abflachen und zu einer Flachflamme vereinigen, welche mit ihrer Fläche nicht in der Ebene der beiden Oeffnungen, sondern rechtwinkelig zu jener liegt.

Der Hahnenspornbrenner, jetzt nicht mehr üblich, enthält im knopfförmigen Ende 3 bis 5 Oeffnungen, die so weit von einander stehen, dass 3 oder 5 getrennte Strahlen gebildet werden. 5) Bei dem Argand'schen Brenner, vorzugsweise zur Zimmerbeleuchtung sich eignend, besteht die Flamme aus einer kreisrunden Reihe kleiner Strahlen, deren jeder aus einer besonderen Oeffnung hervortritt. Der Brenner ist ein hohler Kranz, der auf der oberen Seite mit feinen Oeffnungen versehen ist. 6) Der Dumas-Brenner gleicht dem Argand-Brenner, nur ist die Flamme durch einen Gasstrom gebildet, welcher aus einer kreisrunden Schnittöffnung hervortritt. 7) Beim Sonnenbrenner hat man eine Anzahl von Zweiloch- oder Schnittbrennern, die so gestellt sind, dass deren Flammen in einander fliessen; sie sind mit Reflektor und Ventilationsabzug versehen und eignen sich zur Beleuchtung von Kirchen, Theatern, grössern Sälen u. dgl.

Regenerativbrenner. Besonders wichtig sind die mit Vorwärmung von Gas und Luft versehenen sogen. Regenerativgasbrenner[1]). Der am meisten verbreitete Brenner von Fr. Siemens besteht, wie Fig. 407 bis 411 zeigen, aus mehreren in einandergesteckten senkrechten Behältern. Die Luft, welche unten durch die Schlitze bei a ein-

Fig. 407.

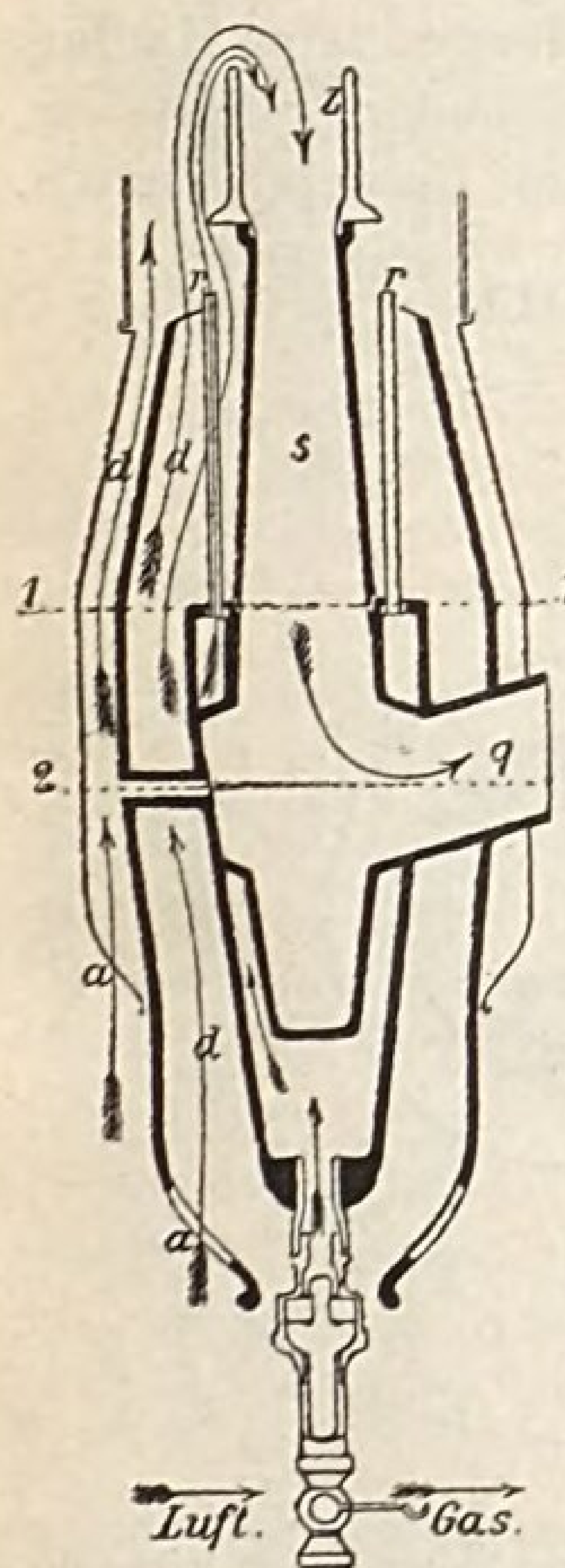


Fig. 408.

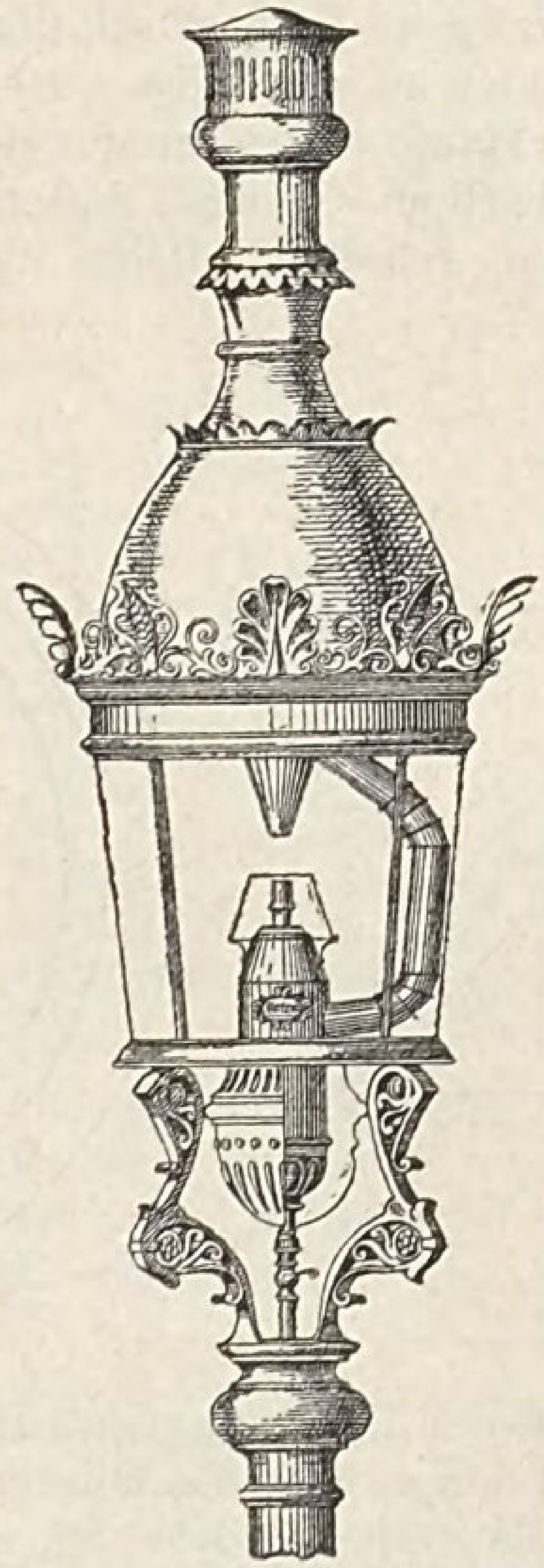
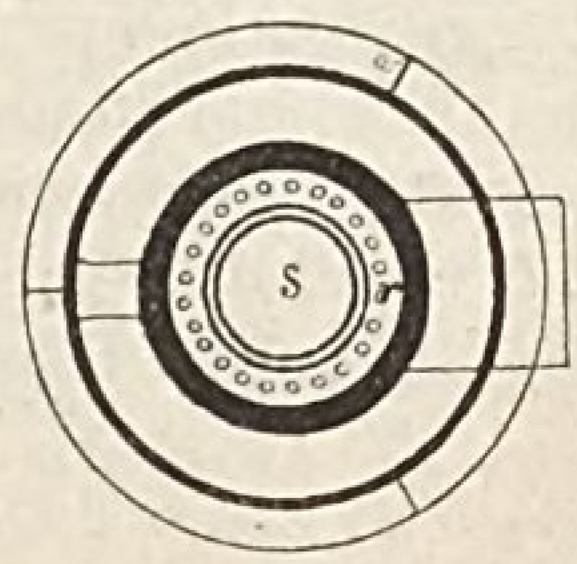
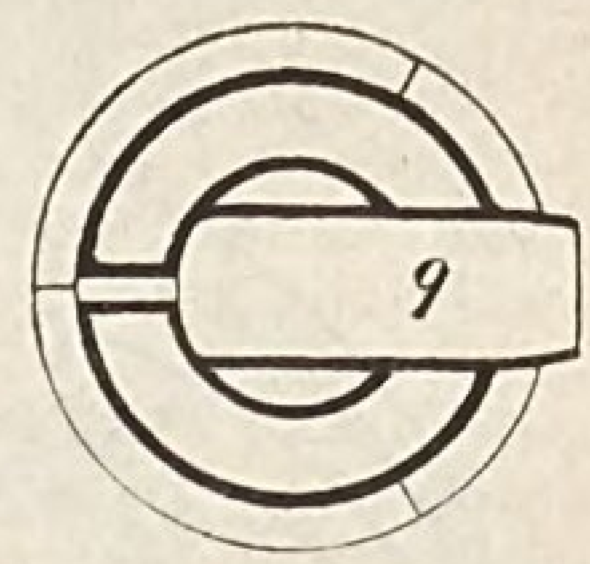


Fig. 409.



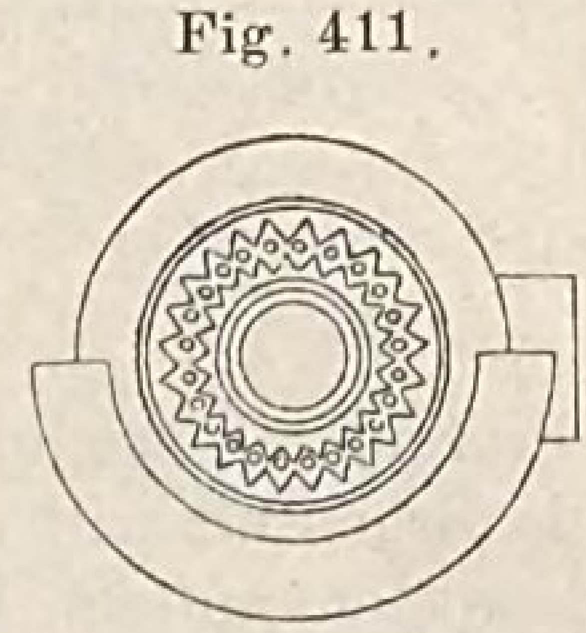
Schnitt 1—1

Fig. 410.



Schnitt 2—2

Fig. 411.



strömt nimmt die mit Pfeilen bezeichneten Wege durch die äusseren Luftregeneratorenkammern d, um ausserhalb des Porzellancylinders z mit dem aus den im Regenerator kreisförmig gestellten Röhren r entweichenden Gase zu verbrennen. Die gebildeten Verbrennungsprodukte entweichen zum Theil abwärts durch den hohlen Porzellancylinder z und den inneren Regenerator s durch den Stutzen q in das Essenrohr, welches seitlich des Hauptkörpers aufwärts in die oberhalb des Porzellancylinders z aufgestellte

1) J. 1881. 1035; 1882. 1129; 1883. 1073; 1885 Art. Gasbeleuchtung.

Esse führt (Fig. 408); ein anderer Theil der Verbrennungsprodukte entweicht direkt aufwärts in die Esse. Indem die letztere direkt durch einen Theil der Verbrennungsprodukte erwärmt wird, dient der durch den Regenerator *s* abwärts gezogene Theil derselben zur Vorwärmung der Luft und des Gases. Es ist noch besonders zu bemerken, dass die vorgewärmte Luft vermittels sogenannter Luftzertheilungskämme, welche, wie in Fig. 411 S. 951 dargestellt, an den Mündungen der Gasröhrchen und etwas darüber angebracht sind, besonders zertheilt und geleitet wird. Es ist ersichtlich, dass die zur Vorwärmung in die äusseren Regeneratorkammern aufwärts geführte Luft und das aus dem Röhrchen *r* entweichende Gas den entgegengesetzten Weg nimmt, wie die im centralen Regenerator abwärts geführte Flamme, also bei hinreichender Heiz- bezw. Kühlfläche, ein vollständiger Austausch der Wärme zwischen Luft-, Gas- und Flammenprodukte stattfindet.

Bei dem von Fr. Siemens angegebenen neuen Gasfreibrenner soll die Ersparniss an Gas und die erlangte Lichtwirkung mindestens ebenso gross wie bei den Regeneratorbrennern sein. Der neue Brenner soll überall da angewendet werden, wo das Licht unmittelbar nach unten zu werfen ist. Derselbe besteht, wie aus Fig. 412 und 413 zu entnehmen ist, der Hauptsache nach aus vier über einander gesetzten Hauben *a*, *b*, *c* und *d*, welche, durch die Rippen *p* und *v* getrennt, so über einander gestellt sind, dass sich freie Räume zwischen denselben bilden, durch welche die Brennluft bezieh.

Fig. 412.

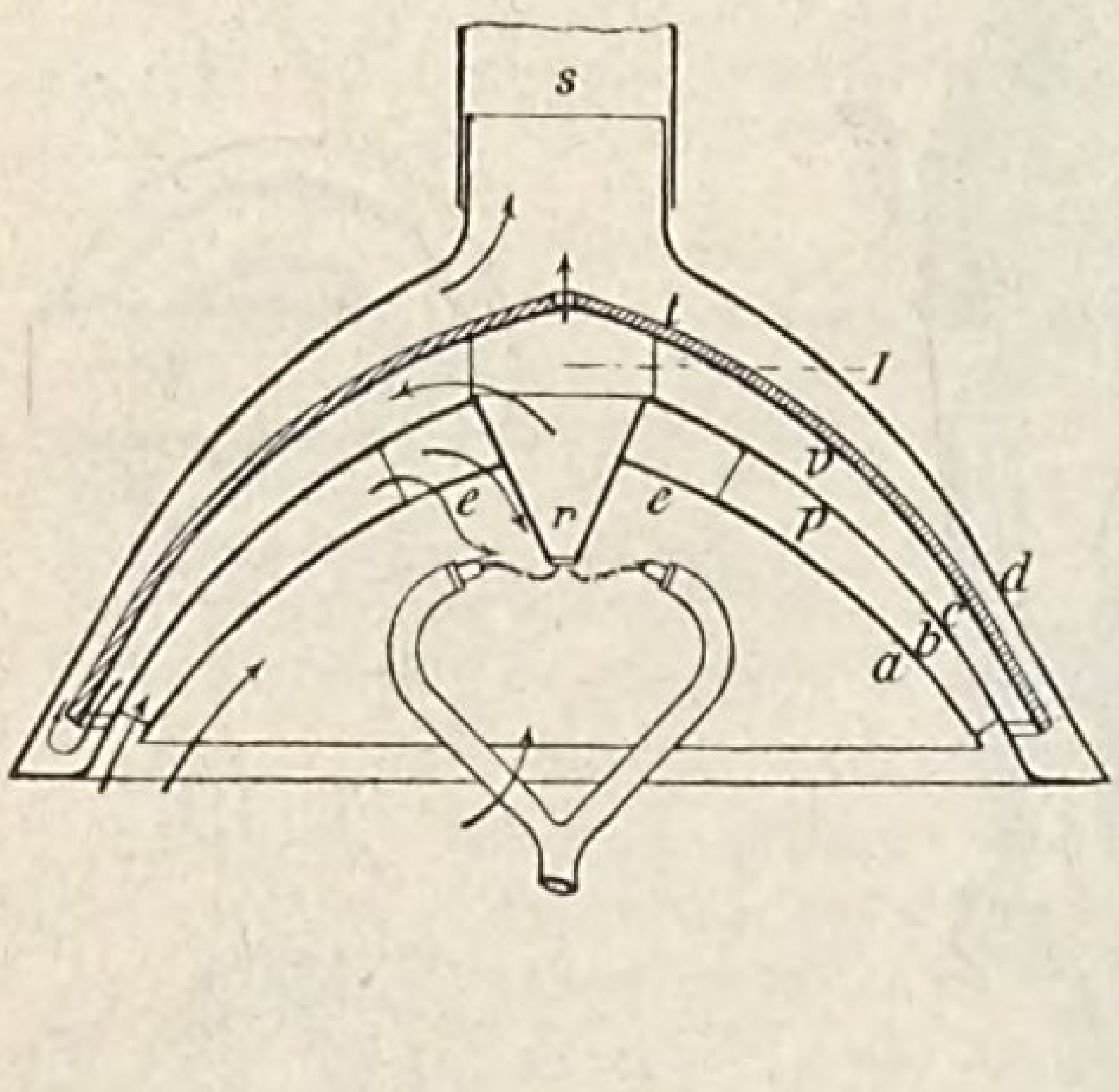
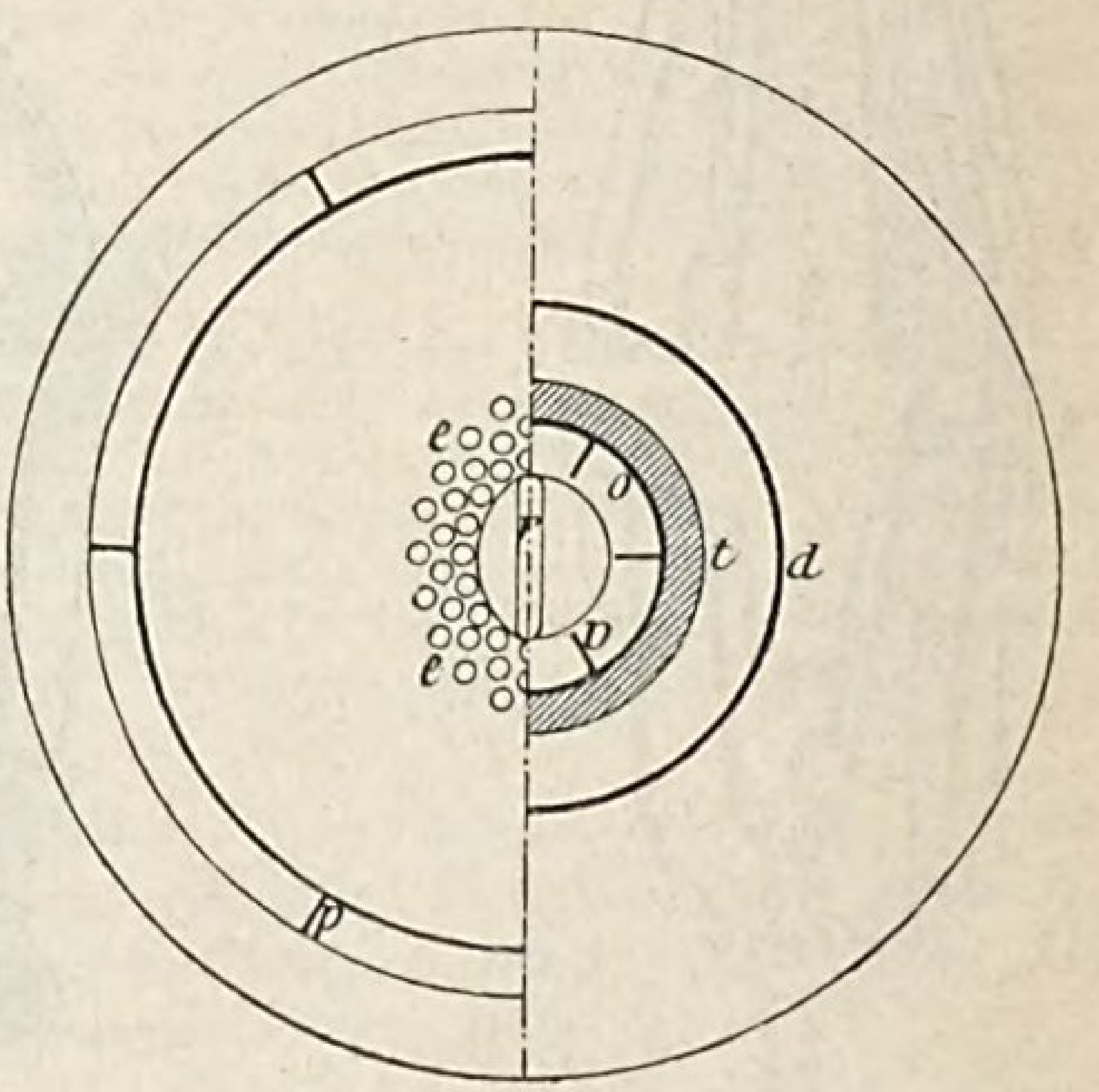


Fig. 413.

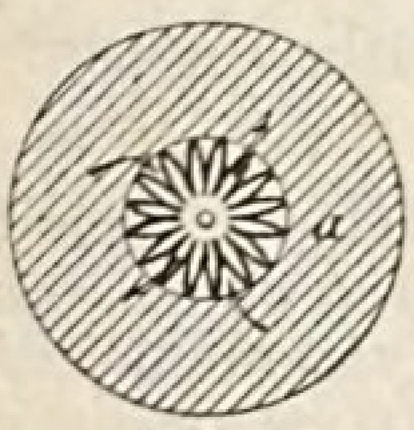


Verbrennungsprodukte sich in den Pfeilrichtungen frei dazwischen bewegen können. Die Brennluft tritt unten rund herum über den unteren äusseren Rand der als Reflector dienenden unteren Haube *a* ein, durchstreicht den zwischen Hauben *a* und *b* frei gelassenen Raum bis zur Spitze der Hauben, von wo die so vorgewärmte Luft durch die in der Spitze der Haube *a* vorgesehenen Oeffnungen *e* in den oberen freien Raum innerhalb des Reflectors eintritt, in dessen Brennpunkt oder nahe demselben ein oder mehrere gewöhnliche Schnittbrenner angebracht sind. Durch das trichterförmige, im Durchschnitte schlitzförmige Röhrchen *r* entweichen die Verbrennungsprodukte der Flammen, um den zwischen den Hauben *b* und *c* frei gelassenen Zwischenraum von oben bis unten zu durchstreichen. Am unteren Ende ist die Haube *c* etwas abgekürzt, so dass sich eine kreisförmige Verbindung nach dem Raume zwischen den Hauben *c* und *d* bildet, durch welche die Verbrennungsprodukte, wie die Pfeile zeigen, in diesem äussersten

Zwischenraume wieder nach oben dem Schornsteine *s* zugeführt werden. Die erwärmte Luft hat somit einen von der Esse *s* ganz unabhängigen Auftrieb, so dass sie den von der Haube *a* umschlossenen oberen Raum füllt, in welchem die Flammen brennen. Damit beim Anstecken der Flamme die Esse *s* sofort Wärme empfängt, ist die Spitze der Haube *c* mit einem Loche versehen, welches aber nur einen geringen Querschnitt haben darf, damit die Verbrennungsprodukte der grossen Masse nach gezwungen bleiben, den Umweg zur Esse um den unteren Rand der mit Asbestpappe *t* bedeckten Haube *c* zu machen.

J. Schülke will durch Anwendung grosser Flächen als Wärme leitende Scheidewände einen möglichst grossen Temperaturaustausch zwischen Luft und Verbrennungsgasen herbeiführen. Zu diesem Zwecke steckt das Sternrohr *a* (Fig. 414 und 415) in einem aus schlechten Wärmeleitern bestehenden Rohre *b*. Die Flamme ist in der kleinen Glasglocke *d* eingeschlossen, so dass die Luft nur durch die Zwischenräume zwischen *a* und *b* und dann durch die kleine Glocke zur Flamme gelangen kann, indem sie die äusseren Flächen des Sternrohres *a* bestreicht, während die Verbrennungsgase von der

Fig. 414.



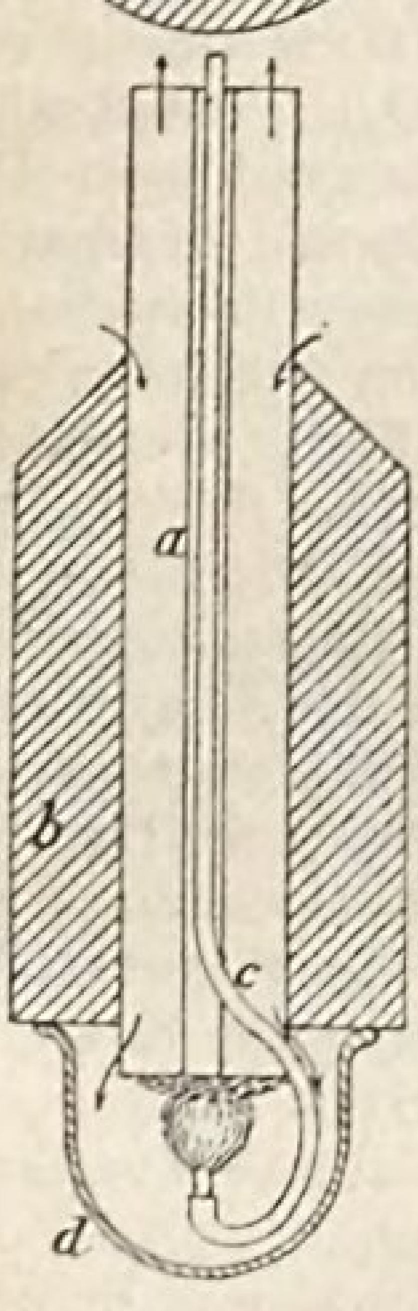


Fig. 415.

Fig. 416.

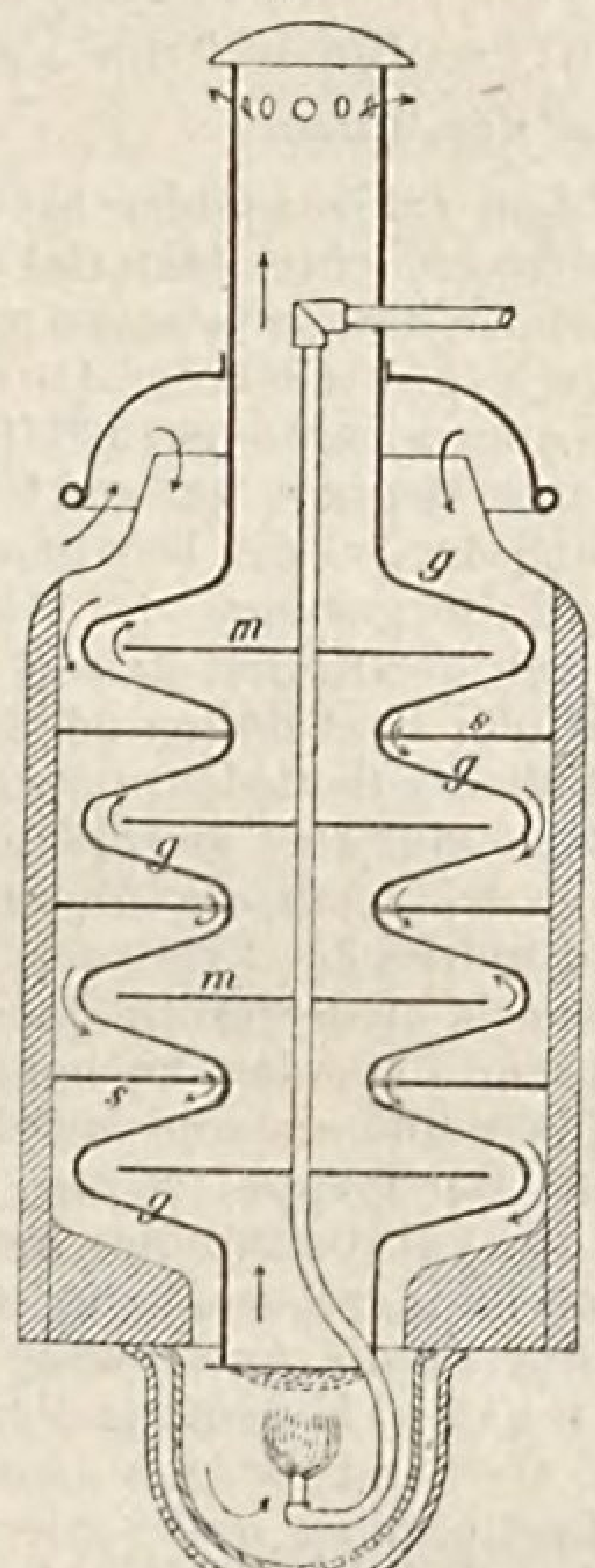
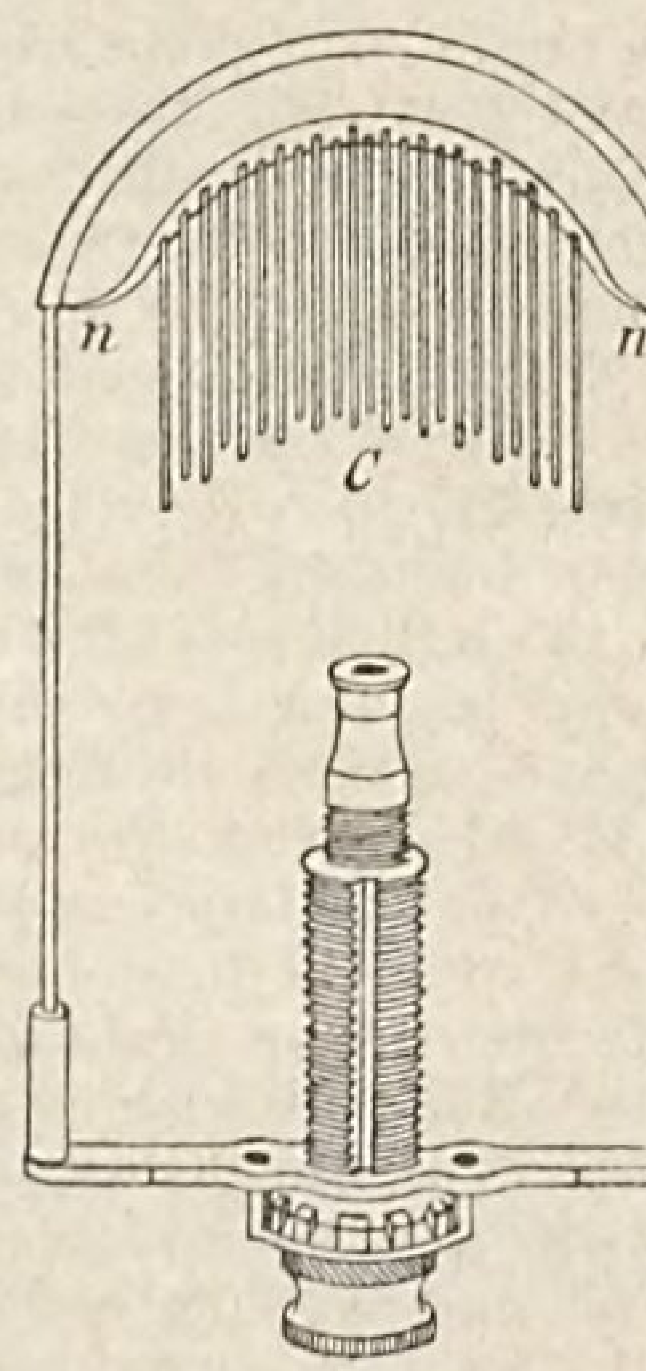


Fig. 417.



Flamme aus durch das Innere des Rohres *a* entweichen. Das Gas gelangt durch das Gasrohr *c* zum Brenner. — Bei dem Brenner Fig. 416 befinden sich die Scheiben *m* in einem Hohlkörper *g* aus Eisenblech, dessen Theile so mit einander verbunden sind, dass sie im Querschnitte ein wellenförmiges Rohr bilden, welches oben den Schornstein trägt. Ringe *s* und die Scheiben *m* sollen die absteigende Luft und aufsteigenden Verbrennungsgase möglichst gegen die heissen Wandungen *g* führen.

Bemerkenswerth ist das Glühlicht von Fahnehjelm. Ein Fischschwanzbrenner wird mit Wassergas gespeist und durch die Flamme Stäbchen aus Magnesia, Kalk, Zirkonerde, Kaolin, Kieselsäure o. dgl. zum Glühen gebracht. Wird der eiserne, zwei Reihen Magnesianadeln tragende Kamm *n* (Fig. 417) aufgesteckt, so schlägt die Wasser-

gasflamme zwischen die beiden Reihen der Nadeln und erhitzt dieselben zur Weissglut; es strahlt alsdann ein kräftiges, vollkommen weisses Licht von dem Brenner aus. Die Masse, aus welcher die Nadeln, also der eigentliche Glühkörper, bestehen, ist der Hauptsache nach gebrannte Magnesia, welche zur Formgebung mit Stärke oder anderen Zusätzen plastisch gemacht und dann gebrannt ist. Die Nadeln haben eine Dicke von etwa 1,5 Millim. und sind nach dem Brennen porzellanartig. Bei längerem Gebrauche tritt bei diesen Nadeln eine gewisse Abnutzung ein, indem sie sich unten zuspitzen und kürzer werden; es kommt dadurch im Laufe der Zeit ein Theil des Kammes aus der Flamme; dieselbe verliert etwas an Leuchtkraft und, um den Kamm wieder in die richtige Stellung zur Flamme bringen zu können, ist es nöthig, den Kamm tiefer zu setzen. Zu diesem Zwecke ist der Bügel, welcher den Kamm trägt, durch ein Rädchen auf der Schraubenspindel am Gasleitungsrohre verstellbar. Diese Abnutzung der Kämme geht jedoch verhältnissmässig langsam von statten; es wird mitgetheilt, dass die Kämme 60 bis 80 Brennstunden aushalten, ohne wesentlich an Leuchtkraft einzubüssen. Auf den Werken der Firma Schulz, Knaudt u. Comp. in Essen sind seit einiger Zeit etwa 400 solcher Brenner im Gebrauche[1]).

Nebenprodukte der Kohlengasbereitung.

Die Nebenprodukte der Kohlengasbereitung, durch deren Verarbeitung und Verkauf der Betrieb der Fabrik wesentlich unterstützt wird, sind die Koks, das Gaswasser und der Theer.

Die Koks (Gaskoks) sind leichter und schwammiger als die in den Koksöfen erhaltenen und sind deshalb zur Zimmerheizung ein sehr gesuchtes Material (S. 1048). Der an den inneren Retortenwänden sich absetzende Kohlenstoff (Retortengraphit) wird verbrannt oder zu Kohleelementen verwerthet. — Das Gaswasser oder das Condensationswasser ist im Wesentlichen eine wässerige Lösung von Ammoncarbonat ($2(NH_4)_2CO_3 + CO_2$). Die Ausbeute von Ammoniak hängt ab von dem Feuchtigkeitsgrade der zur Gasbereitung verwendeten Steinkohlen, dem Stickstoffgehalte derselben und der bei der Destillation eingehaltenen Temperatur. Je grösser der Wassergehalt der Kohle, desto geringer der Gehalt des Ammoniakwassers an Ammoniaksalz, je grösser der Stickstoffgehalt der Kohle, desto grösser wird im Allgemeinen die Menge der Ammoniaksalze sein, welche bei der Destillation der Kohle sich bildet. Der Steinkohlentheer hat seit 1858 eine grosse industrielle Bedeutung erlangt, insofern er der Ausgangspunkt einer mächtigen Industrie, der Theerindustrie, geworden ist (S. 798). Die Menge und ganz besonders auch die Beschaffenheit des Kohlentheers sind nicht nur abhängig von der Art der Kohle, sondern auch von der Art und Stärke des Erhitzens. Die Menge des Theers ist um so grösser, je gleichförmiger man erhitzt und je niedriger die dabei angewendete Temperatur ist. Der Theer wirkt in Folge seines Gehaltes an Phenolen im hohen Grade fäulnisswidrig. Man verwendet den Theer zum Anstrich von Eisen und anderen Metallen, von Mauerwerk und auch von Holz. Zur Bereitung von Theerpappe (Dachpappe) werden bedeutende Mengen von Theer verbraucht. Die Anwendung des Theeres zur Fabrikation der Briquetten (Ziegel aus Koks- oder Kohlenklein und Theer), zur Färbung von Steingutgeschirren, zum Conserviren der Bausteine u. dgl. sei nur beiläufig erwähnt. Wichtig ist die Anwendung des Theers zum Einbetten der unterirdischen Telegraphenkabel. — Der Gaskalk findet in Folge seines Gehaltes an Calciumsulfhydrat zum Kalken der Häute in der Gerberei, wegen seines Cyancalcium- und Schwefelcyancalciumgehaltes zur Bereitung von Berlinerblau und Schwefelcyanpräparaten Anwendung. Der in der Laming'schen Mischung sich findende Schwefel dient (wie Seite 264 erörtert wurde) an vielen Orten zur Darstellung von Schwefelsäure, nach Kunheim aber zunächst zur Gewinnung der Ammoniaksalze, dann wird der Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, der Rest auf Berlinerblau verarbeitet (vgl. S. 940).

Holzgas.

II. Das Holzgas. Lebon beschäftigte sich schon im J. 1799 mit der Darstellung von Leuchtgas aus Holz und construirte seine Thermolampe. Dieser Licht und Wärme spendende Apparat konnte aber nirgends sich behaupten und wurde

1) Kürzlich durchlief die Tagespresse die Nachricht, Carl v. Auer in Wien habe eine Entdeckung gemacht, welche eine vollständige Umwälzung der Gasbeleuchtung bewirken werde. Thatsächlich besteht diese grosse Erfindung lediglich in der Verwendung einer entleuchteten Leuchtgasflamme zur Herstellung eines Glühlichtes, anscheinend unter Mitverwendung von Didym statt der Magnesianadeln, oder der bereits von Caron (1868) empfohlenen Zirkonstifte.

schnell überall wieder verlassen, wo er eingeführt worden war, hauptsächlich wol aus dem Grunde, weil das Leuchtvermögen des darin verbrannten Gases ein schwaches war und mit dem Kohlengase, welches bald nachher auftauchte, nicht entfernt concurriren konnte. Es ist kein einziger Fall bekannt, dass das Holzgas Lebon's an irgend einem Orte zur regelmässigen Beleuchtung benutzt worden wäre. 1849 wurde Pettenkofer in München veranlasst, die Versuche zur Fabrikation des Leuchtgases aus Holz wieder aufzunehmen. Er fand dass bei der Temperatur der Verkohlung des Holzes nur solche Gase entstehen, welche zu Beleuchtungszwecken keine Verwendung finden können, weil ausser Kohlensäure und Kohlenoxyd nur Sumpf- oder Grubengas, aber keine schweren Kohlenwasserstoffe sich bilden. Werden aber die bei der Verkohlung des Holzes sich bildenden Dämpfe noch weiter erhitzt, so entsteht eine grössere Menge Gas und es gehen Zersetzungen unter Bildung schwerer Kohlenwasserstoffe vor sich, so dass das Holzgas reicher darin ist, als das Kohlengas.

Wahrscheinlich wäre es längst schon gelungen, aus Holz ein leuchtendes Gas darzustellen, da die Dämpfe aus demselben schon bei sehr niedrigerer Temperatur, nämlich schon bei 150° sich bilden. Um den Process bei der Bildung des Leuchtgases aus Holz zu verstehen, hat man zunächst zu unterscheiden zwischen jener Temperatur, bei welcher Holz in Kohle und in Dämpfe zerlegt wird — Temperatur der Verkohlung — und zwischen derjenigen Temperatur, bei welcher die entstandenen Dämpfe zu permanentem Leuchtgas zerlegt werden. Aus Steinkohlen (Harz und Oel) wird in den gewöhnlichen Retorten der Gasfabriken deshalb sofort ein brauchbares Leuchtgas erhalten, weil die Dämpfe bei ihrer Bildung schon eine weit höhere Temperatur besitzen, als die aus Holz sich entwickelnden Dämpfe, demnach nur noch wenig höher erhitzt zu werden brauchen, um in Leuchtgas übergeführt zu werden oder, mit Worten, weil die Temperaturen der Verkohlung und Leuchtgasbildung sich viel näher liegen als bei dem Holz. Die für die Gasbereitung aus Kohlen geeigneten Apparate sind deshalb auch bei weitem nicht ausreichend, um Holzgas darzustellen. Von den in dem Holztheer sich vorfindenden kohlen- und wasserstoffreichen Körpern haben einige für sich einen weit höheren Siedepunkt (200 bis 250°), bei dem sie sich, ohne chemische Zersetzung zu erleiden, destilliren lassen, als diejenige Temperatur ist, bei welcher sie aus dem Holze entstehen. In ihnen hauptsächlich ruht die Leuchtkraft und es müssen dieselben durch noch höhere Temperatur zu kohlenstoffreichen permanenten Gasen zersetzt werden. Bei der Holzgasbereitung hat man einen Raum für die Zersetzung des Holzes, d. h. eine Retorte von der Form der gewöhnlichen Gasretorten, und neben diesem Raum oder dieser Retorte einen zweiten Raum, den Generator, für die Zersetzung der primitiv entstehenden Dämpfe zu Leuchtgas. Zu dem Ende umgab man anfangs die Retorte, in welcher das Holz verkohlt wurde, mit glühend erhaltenen Röhren, in denen die Dämpfe behufs ihrer Umwandlung in Leuchtgas hin- und hergehen mussten; gegenwärtig hat man aber allgemein diese Einrichtungen verlassen und bedient sich einfacher, aber grosser Retorten. Dieselben sind im Verhältniss zu einer Ladung Holz (= 60 Kilogrm.) sehr geräumig, mit Leichtigkeit würden sie die dreifache Holzmenge fassen; sie bieten deshalb den Holzdämpfen eine hinlänglich grosse glühende Fläche dar.

Es ist kein grosser Unterschied in der Quantität und Qualität des Gases, wenn man verschiedene Holzarten zur Destillation verwendet. Das ungereinigte Gas enthält grosse Mengen von Kohlensäure, wie folgende von Pettenkofer ausgeführte Analyse von Holzgas aus möglichst harzfreiem Fichtenholze zeigt:

Schwere Kohlenwasserstoffe . .	6,91
Sumpfgas	11,06
Wasserstoff	15,07
Kohlensäure	24,72
Kohlenoxyd	40,59

In 1 Vol. der schweren Kohlenwasserstoffe waren 2,82 Vol. Kohlenstoffdampf. Die Kohlensäure wird aus dem rohen Gase durch Calciumhydrat sorgfältig entfernt. Das gereinigte Holzgas ist nach Reissig's Untersuchungen folgendermaassen zusammengesetzt:

	(1)	(2)	(3)	(4)
Schwere Kohlenwasserstoffe . .	7,24	7,86	9,00	7,34
Wasserstoffgas	31,84	48,67	29,76	29,60
Sumpfgas	35,30	21,17	20,96	24,02
Kohlenoxyd	25,62	22,30	40,28	39,04
	100,00	100,00	100,00	100,00

Betrieb der Holzgasfabrikation.

Ueber den Betrieb der Holzgasfabrikation mögen folgende Bemerkungen genügen. Das zur Destillation zu verwendende Holz — Föhren- und Tannenholz — wird in eine Trockenkammer, die hinter dem Retortenofen liegt und vom Boden aus durch den aus dem Ofen in einen Kanal strömenden Rauch erwärmt wird, gebracht und darin 24 Stunden lang gelassen. Die Retorte wird mit 50 bis 60 Kilogrm. Holz beschickt und wie gewöhnlich verschlossen. In $1^1/_2$ Stunden ist die Destillation beendigt und man erhält nach Entfernung der Kohlensäure durch Kalk mindestens etwa 16 Kubikmeter leuchtendes Gas. An vielen Orten, wo die Holzgasbereitung eingeführt ist, zieht man es neuerdings vor, mit dem Holze zugleich eine gewisse Menge schottischer Bogheadkohle oder böhmischer Blattelkohle zu destilliren.

Holzgasbrenner.

Ein wichtiger Punkt ist bei dem Holzgase die Grösse der Oeffnungen an den Brennern, da das spec. Gewicht des Holzgases durchschnittlich nicht unter 0,70 beträgt, während das des Steinkohlengases in der Regel nicht 0,5 erreicht. Diese Verhältnisse sind von Wichtigkeit für die Form und den Umfang des Flammenkörpers. Je leichter das Gas, desto leichter die Ausströmung und Ausdehnung in der Luft, je schwerer dasselbe, desto träger das Ausströmen und Aufsteigen in der Luft. Ein leichteres Gas wird beim Ausströmen die umgebende Luft durchschneiden, während ein schwereres Gas sich im Verhältniss mit der atmosphärischen Luft der Umgebung mehr reiben und mischen wird. Damit diese Mischung mit Luft nicht einen der Leuchtkraft nachtheiligen Grad erreiche, muss die Oeffnung an den Holzgasbrennern wesentlich breiter sein als bei Kohlengas. Holzgas, aus Kohlengasbrennern, die für einen stündlichen Verbrauch von 70 bis 100 Liter berechnet sind, unter etwas starkem Drucke verbrannt, gibt in der Regel eine kaum leuchtende Flamme, während das nämliche Gas aus Brennern mit weiten Oeffnungen gebrannt, eine Leuchtkraft entwickelt, welche die des gewöhnlichen Steinkohlengases übertrifft. Die Holzverkohlung ist zum Beleuchtungsgeschäft herangezogen worden, und der weiteren Bedingung, der Billigkeit, genügt das Holzgas lediglich dadurch, dass es mit einem werthvollen und leicht verwerthbaren Produkt, der Holzkohle, entsteht. Das Holz liefert für gleiches Gewicht mehr Gas und dieses in beträchtlich kürzerer Zeit als die Steinkohle, während die Leuchtkraft zu Gunsten des Holzgases steht. Ein Vorzug des Holzgases ist ferner die gänzliche Abwesenheit von Ammoniak und von Schwefelverbindungen, so dass bei seiner Verbrennung niemals Schwefligsäure sich bilden kann. Bei Vergleichung der Herstellungskosten des Steinkohlengases mit denjenigen des Holzgases hat sich herausgestellt, dass da, wo ungeflösstes Nadelholz wohlfeiler zu haben ist, als zum Vergasen taugliche Steinkohle, die Beleuchtung mit Holzgas als die vortheilhaftere sich empfiehlt. Auch das Anlagekapital und dessen Verzinsung sprechen zu Gunsten der Holzgasbeleuchtung. Holzgasapparate nehmen ferner weniger Raum in Anspruch als Kohlengasapparate und namentlich sind viel weniger Retorten nothwendig, da die Destillation des Gases aus Holz ausserordentlich schnell vor sich geht. Als ein Nachtheil der Holzgasbeleuchtung sind der grosse Verbrauch an Reinigungsmaterial, an Kalk, sowie die grossen Kosten für Vorbereitung desselben anzuführen. Der Holztheer (2 Proc. vom Gewicht des getrockneten Holzes), der Holzessig (100 Th. Holz geben 0,5 bis 0,75 Th. trockenes Calciumacetat) und der Holzgeist werden möglichst verwerthet, ersterer in einigen Gasfabriken, wo es an einer geeigneten Verwendung fehlt, auch unter den Retorten verfeuert. Die Verbreitung der Fabrikation des Holzgases macht seit geraumer Zeit keine Fortschritte mehr.

Torfgas.

III. Das Torfgas. Wenn man Torf der trockenen Destillation unterwirft, so erhält man genau so wie bei der Steinkohle, Gas, wässeriges Destillat, Theer und Kohle (Torfkohle), so erhielt man u. a. bei der Destillation eines lufttrockenen Torfes (Moortorf eines Hochmoores im Canton Zürich) aus 100 Theilen

Gas	17,625
Theer	5,375
Wässeriges Destillat	52,000
Kohle	25,000

Die Produkte der trockenen Destillation des Torfes sind:

Flüssige und feste Kohlenwasserstoffe	Turfol von 0,820 spec. Gewicht
	Schweres Oel (Schmieröl) von 0,885 spec. Gewicht
	Paraffin

Basen	Ammoniak Aethylamin Picolin Lutidin Anilin Caespitin	Säuren	Kohlensäure Schwefelwasserstoff Cyanwasserstoff Ameisensäure Essigsäure Propionsäure Buttersäure Valeriansäure Phenol
Gasförmige Produkte	Schwere Kohlenwasserstoffe Sumpfgas Wasserstoff Kohlenoxyd		

Der Torfgaserzeugungsapparat ist der bei der Holzgasfabrikation gebräuchliche. W. Reissig, welcher sich längere Zeit mit Versuchen über die Fabrikation von Torfgas beschäftigte, wendete Specktorf aus der Umgegend von München an, der sehr wenig Asche und 14 bis 15 Proc. Wasser enthielt. Die Gasentwickelung geht im Anfange wie bei Holz rasch vor sich, doch nimmt sie gleichmässiger und stetiger ab als bei diesem. Gereinigtes Torfgas zeigte sich zusammengesetzt aus

	I	II
Schweren Kohlenwasserstoffen	9,52 Proc.	13,16 Proc.
Sumpfgas	42,65	33,00
Wasserstoffgas	27,50	35,18
Kohlenoxyd	20,33	18,34
Kohlensäure und Schwefelwasserstoff	Spuren	0
Stickstoff	—	0,32

Wassergas. IV. Das Wassergas. Das Verfahren zur Erzeugung des Wasserstoffes zu Beleuchtungszwecken besteht im Wesentlichen darin, dass man Wasserdämpfe durch eiserne oder thönerne Retorten strömen lässt, die mit glühender Holzkohle oder mit glühendem Koks gefüllt sind oder indem man Wasserdampf durch mit glühendem Koks gefüllte Schachtöfen leitet (J. 1879. 1205). Das Wasser zersetzt sich in Berührung mit der glühenden Kohle und bildet ein Gasgemenge, welches aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und geringen Mengen von Sumpfgas besteht. Je höher die Temperatur um so mehr nähert sich die Zersetzung der Formel: $C + H_2O = CO + H_2$, bei niederer Temperatur aber $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ [1]). Das von der Kohlensäure durch Kalk befreite Gas, wesentlich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehend, ist, obgleich nicht leuchtend, doch zu Beleuchtungszwecken verwendet worden, indem man 1) wie nach dem Verfahren von Gengembre und Gillard, an die Brennermündungen kleine Platincylinder bringt, welche in der Flamme bald weissglühend werden und derselben Leuchtkraft ertheilen (vgl. S. 953); 2) es mit Dämpfen von flüssigen Kohlenwasserstoffen oder auch mit Naphtalindampf carburirt.

Nach dem Verfahren von Tessié du Motay und Maréchal, das von der *New-York Oxygen-Company* zur Ausführung gebracht worden, wird das Wassergas durch Erhitzen von Kohle mit Calciumhydrat in eisernen Retorten dargestellt:

$$C + 2Ca(OH)_2 = 2H_2 + 2CaCO_3.$$

Das Wassergas hat zweifellos eine grosse Zukunft, wenngleich die bisherigen Processe der Wasserstoffbeleuchtung, mit Ausnahme des Processes von Lowe und Strong, durch welchen seit einigen Jahren Baltimore (U. S.) beleuchtet wird, einer dauernden Einführung sich nicht zu erfreuen vermochten. In Deutschland ist zur Zeit nur die Anlage von Schulz-Knaudt in Essen im regelmässigen Betriebe.

Gillard's Gas. Platingas von Gillard. Im J. 1846 errichtete Gillard zu Passy-Paris eine Gasanstalt, in welcher Wasserstoffgas, durch Zersetzen des Wassers erhalten, zu Beleuchtungszwecken dargestellt wurde. Das anfänglich zu Grunde gelegte Princip bestand in der Zersetzung von Wasserdämpfen in einer mit Eisendraht gefüllten, glühenden Gasretorte, aber mit einer Einrichtung, welche es ermöglichte, den oxydirten und dadurch unwirksam gewordenen Draht sofort

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg).

und zur Stelle wirksam zu machen. Grosse Schwierigkeiten beim Betriebe veranlassten jedoch Gillard, dieses System gegen ein anderes zu vertauschen und zwar gegen die Zersetzung des Wasserdampfes vermittels Hindurchleiten durch eine Retorte mit glühenden Kohlen. Man reinigt das so erhaltene kohlensäurereiche Gas, indem man es über krystallisirtes Natriumcarbonat leitet, welches dadurch in Bicarbonat übergeht. Das Gas strömt durch einen Argandbrenner mit sehr vielen kleinen Löchern aus; die Flamme ist mit einem Netzwerk von mässig feinem Platindraht umgeben, welches in kurzer Zeit in's Weissglühen kommt und dadurch die Gasflamme leuchtend macht. In Paris nennt man dieses Gas Platingas *(gaz platine)*. Es ist völlig rein, geruchlos und verbrennt begreiflicher Weise ohne Russ. Aus diesem Grunde namentlich war es einige Zeit lang in den galvanoplastischen Werkstätten und Magazinen von Christofle u. Co. in Paris eingeführt (gegenwärtig ist es durch elektrisches Licht ersetzt). Seine Leuchtkraft ist grösser als die des Kohlengases (das Verhältniss ist nach Girardin wie 130:127). Die Schönheit der Flamme lässt nichts zu wünschen übrig, da die grosse Beständigkeit und Unbeweglichkeit des Lichtes diese Art der Beleuchtung zu einer angenehmen macht. Nach der Angabe von Verver brauchte man in Narbonne zur Produktion von 1 Kubikmeter Gas 0,32 Kilogrm. Holzkohle und zur Heizung 1,41 Kilogrm. Steinkohle (vgl. J. 1869. 731).

Carburirtes Wassergas.

Carburirtes Wassergas. M. Faraday wies, bei Gelegenheit seiner Untersuchung über das Oel, welches beim Comprimiren des aus Oel dargestellten Leuchtgases sich bildet, nach, dass wenn Grubengas, das an sich wenig leuchtet, mit diesem Oel in Berührung kommt, dasselbe mit stark leuchtender Flamme brennt.

Löwe griff diese Beobachtung auf und machte bereits 1832 den Vorschlag, gewöhnliches Kohlengas zur Vermehrung seiner Leuchtkraft mit Dämpfen von Theeröl oder von Petroleum zu imprägniren; zu gleicher Zeit lehrte er mit Hülfe von Wasserdämpfen und Koks ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoffgas zu erzeugen, welches durch die Dämpfe der genannten Kohlenwasserstoffe in Leuchtgas übergeführt wurde. Später hat Jobard in Brüssel diesen Gegenstand wieder aufgegriffen und das Resultat seiner Versuche Selligue mitgetheilt, welcher zuerst das gekohlte Wassergas zur Beleuchtung im Grossen verwendete. Er leitet Wasserdampf durch zwei mit Kohle gefüllte Retorten, dann durch eine glühende Retorte, in welcher Schieferöl vergast wird. Ein Gasofen mit sechs Retorten (zusammen von 6 Kubikmeter Inhalt) gibt nach Selligue in 24 Stunden 2400 bis 2800 Kubikmeter Leuchtgas, wobei 1231 Kilogrm. Schieferöl nebst 400 Kilogrm. Holzkohle als Gasmaterial und 16 Hektoliter Steinkohle zum Heizen gebraucht werden.

White's Hydrocarbonprocess.

Der Hydrocarbonprocess von White. Der Vorschlag von Selligue, das Wassergas mit den Dämpfen leichtflüssiger Kohlenwasserstoffe zu mischen, um ihm die Eigenschaft zu ertheilen mit leuchtender Flamme zu verbrennen, wurde von White dahin abgeändert, dass er das Wassergas mit Wasserdampf gemischt, durch eine Retorte streichen liess, in welcher er Cannel- oder Bogheadkohle oder Harz bei starker Glühhitze der trocknen Destillation unterwarf. Das White'sche Verfahren oder der sogenannte Hydrocarbonprocess fand im Anfange wenig Anklang, später aber, als von Frankland auf dem Gaswerke von Clarke u. Comp., Ancoats, Manchester, angestellte Versuche ein günstiges Resultat geliefert, wurde das Verfahren bekannter, ohne dass jedoch dessen Einführung in die Praxis gelungen wäre.

Die von Frankland ausgeführten Analysen des so dargestellten Gases zeigen, dass in dem Gase gegen 15 Proc. Kohlenoxyd, aber keine Kohlensäure sich findet, der Gehalt an Wasserstoffgas dagegen bis zu 45 Proc. beträgt. Diese Zunahme des Wasserstoffgehaltes ohne äquivalente Vermehrung des Kohlenoxydgehaltes kann nur aus der Einwirkung von Wasserdampf auf das Sumpfgas der mit Cannelkohle gefüllten Retorte erklärt werden, vielleicht nach folgender Gleichung: $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Gase — mit und ohne Wassergas — war folgende:

Gas aus Bogheadkohle

	ohne Wassergas	mit Wassergas
Schwere Kohlenwasserstoffe	24,50	14,12
Sumpfgas	58,38	22,25
Wasserstoff	10,54	45,51
Kohlenoxyd	6,58	14,34
Kohlensäure	—	3,78
Sauerstoff und Stickstoff	—	—

Wassergas nach Leprince. Das Verfahren der Bereitung von Wassergas nach Leprince ist nichts weiter als eine Abänderung des White'schen Processes, die darin besteht, dass Retorten, mit drei horizontalen Scheidewänden, mithin in drei Abtheilungen gebracht, angewendet werden, in welchen die beiden Phasen des Processes, die theilweise Wasserzersetzung durch Koks oder Holzkohle und die Carburirung des Gases durch die flüchtigen Zersetzungsprodukte der Steinkohle (Backkohle) vor sich gehen. Das *Gas mixte Leprince* hat schon Verwendung gefunden, wie z. B. vorübergehend in der Simonis'schen Tuchfabrik zu Verviers, auf den Zinkhütten zu Vieille-Montagne in Belgien, in der Cockerill'schen Fabrik bei Lüttich, namentlich auch zur Beleuchtung der Stadt Mastricht (die indessen nach Landolt seit 1872 das Wassergas durch Steinkohlengas ersetzt hat). — Aehnliche Vorschläge sind noch mehrfach gemacht, ohne aber Bedeutung zu erlangen.

Carburirtes Gas. Carburirtes Gas. Das Verfahren von Kirkham u. A. besteht darin, dass Wassergas einfach durch Mischen mit Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe (Benzol, Photogen, Petroleum, Naphta) in Leuchtgas übergeführt wird. Letzteres geschieht entweder dort, wo das Gas dargestellt wird, oder zweckmässiger unmittelbar dort, wo es in die Brennerleitung strömt. Von den vielen Apparaten, die man zum Carburiren (oder Carbonisiren) des Gases vorgeschlagen hat, ist keiner zu einer nennenswerthen Verbreitung gelangt, trotz den glänzenden Resultaten, die sich anfänglich herauszustellen pflegen. Schwierigkeit in Beschaffung vollkommen geeigneter Materialien, Ungleichmässigkeit der Wirkung derselben auf die Leuchtkraft und andere Hindernisse sind an vielen Orten der Einführung der Carburirung von an sich nicht leuchtenden Gasen bis jetzt hemmend entgegengetreten. Die Carburirung des Leuchtgases, d. h. eine Verbesserung desselben durch Beimischung der Dämpfe von flüchtigen kohlenstoffreichen Oelen (wie z. B. der bei der Theerölfabrikation gewonnenen Carburirungsnaphta) ist dagegen (nach G. Lunge) an unzähligen Orten Englands schon in Privathäusern und Fabriken eingeführt und breitet sich immer mehr aus. In neuerer Zeit carburirt man das Wassergas und zwar nach dem Vorgange der *Albo-Carbon-Company* in London, wie es scheint, mit Erfolge mit Naphtalin (J. 1880. 897).

Luftgas. Luftgas. Als Anhang zu den im Vorstehenden beschriebenen Verfahren, Wassergas durch Imprägniren mit Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe in Leuchtgas überzuführen, sind die zahlreichen Vorschläge zu erwähnen, atmosphärische Luft durch die Dämpfe flüchtiger flüssiger Kohlenwasserstoffe (wie Petroleumäther, Benzin) in Leuchtgas überzuführen. Es haben Versuche, Luft mit Benzindämpfen zu sättigen, herausgestellt, dass solche Luft allerdings als Beleuchtungsmittel benutzt werden kann, dass aber zum Brennen weite Brennermündungen und ein langsam strömendes Gas nöthig sind. Aus den gewöhnlichen Brennern mit engen Mündungen erscheint die Flamme klein und von sehr geringem Leuchtvermögen; durch einen schnelleren Gasstrom wird sie aber, in Folge der abkühlenden Wirkung der Luft, alsbald verlöschen. Eine nennenswerthe Bedeutung werden diese Verfahren nie erhalten.

Das Oel-, Fett- oder Harzgas. V. Das Oelgas. Die fetten Oele gehören unter diejenigen Stoffe, aus denen reinstes und vorzüglichstes Leuchtgas bereitet werden kann. In Folge ihrer Zusammensetzung — Lefort fand für

Rapsöl	die Formel	$C_{10}H_{18}O_2$
Olivenöl und Mohnöl	„ „	$C_{18}H_{32}O_2$
Leinöl	„ „	$C_{15}H_{28}O_2$
Hanföl	„ „	$C_{11}H_{22}O_2$

— liefern sie bei der trocknen Destillation hauptsächlich Aethylengas, oder was technisch ziemlich dasselbe ist, ein Gemisch von Wasserstoffgas und Sumpfgas mit den Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe, deren Leuchtkraft der des Aethylengases gleich ist; ferner bilden sich nur geringe Mengen von Kohlensäure und kein Schwefelwasserstoffgas, weshalb das Oelgas keiner Reinigung bedarf, und endlich bleibt bei der Destillation so gut wie kein Rückstand. Da es ausserdem eine grössere Leuchtkraft besitzt, als das Leuchtgas, so ist der Apparat zur Oelgasbereitung weit einfacher, weil man für gleichen Umfang der Beleuchtung kleinere Gasometer nöthig hat und ferner die so lästige, wie ununterbrochene Ueberwachung erfordernde Kalkreinigung überflüssig ist. Das Verfahren eignet sich vorzugsweise für kleinere Anlagen.

J. Pintsch (in Berlin) stellt comprimirtes Oelgas dar, welches zur Erleuchtung von Eisenbahnwaggons mit grossem Erfolge angewendet wird (J. 1880. 893).

Suintergas. Das Suintergas, welches man aus den seifehaltigen Waschwässern der Streich- und Kammgarnfabriken, so wie der Seidenentschälung gewinnt, schliesst sich eng an das Oelgas an. In den Spinnereien von Augsburg und Mühlhausen u. a. wird das aus den Waschbottichen abfliessende Wasser, welches den Schweiss der Wolle und die gebrauchte Seife enthält[1]) in Cisternen geleitet, dort mit Kalkmilch gemischt und 12 Stunden lang der Ruhe überlassen. Es bildet sich ein Bodensatz, der, nachdem die überstehende klare Flüssigkeit entfernt worden, auf Seihetücher aus grober Leinwand gebracht wird. Unreinigkeiten, wie Haare, Sand u. dergl. werden zurückgehalten, während die durchgelaufene Masse in Kellerräume gelangt, in welchen sich nach 6 bis 8 Tagen eine teigartige Masse bildet, die mit dem Spaten in prismatische Stücke von der Grösse halber Ziegelsteine ausgestochen und auf Horden getrocknet wird. Die trocknen Stücke werden ähnlich wie bei der Gasbereitung der Destillation unterworfen und liefern ein Gas, welches nicht gereinigt zu werden braucht und eine dreifach stärkere Leuchtkraft besitzt, als das aus guter Gassteinkohle gewonnene. Das Waschwasser einer Kammgarnspinnerei von 20000 Spindeln liefert, wenn es dem beschriebenen Processe unterworfen wird, etwa 500 Kilogrm. getrocknete Masse, Suinter genannt, täglich; 1 Kilogrm. Suinter gibt 210 Liter Gas. Jährlich werden im Durchschnitt 150000 Kilogrm. Suinter gewonnen und im regelmässigen Betriebe können daraus 31500 Kubikmeter Gas bereitet werden. Eine Flamme braucht in der Stunde 35 Liter, mit der angeführten Quantität liessen sich, das Brennen einer Gasflamme auf 1200 Stunden berechnet, 750 Gasflammen speisen. Eine Fabrik von 20000 Spindeln bedarf zu ihrer Erleuchtung nur 500 Flammen, es bleibt demnach der noch für 250 Flammen dienende Suinter, im Ganzen 500 Kilogrm., zu anderweitiger Verwendung bereit. — Auch Fuselöl wird verwendet (J. 1880. 894).

Mineralölgas. VI. Mineralölgas (Schieferöl-, Gasöl-Gas). Die Darstellung von Leuchtgas aus Mineralölen verbreitet sich immer mehr. Die Vergasungsöle, welche man hierzu verwendet, sind Schieferöl, amerikanisches Petroleum (rohes und Petroleumrückstände), Paraffinölrückstände, Rohpetroleum.

Der Posidonienschiefer des Lias aus der Nähe von Reutlingen in Württemberg liefert bei der trocknen Destillation etwa 3 Proc. Theer, aus welchem durch Destillation das Schieferöl ausgeschieden wird. In Folge eines nicht unbedeutenden Schwefelgehaltes ist das Schieferöl als Beleuchtungsmaterial für Lampen nicht sehr geeignet, dagegen ist es ein vorzügliches Material zur Gasbeleuchtung. W. Reissig fand bei der (1862 ausgeführten) Analyse von Reutlinger Schieferölgas:

Schwere Kohlenwasserstoffe	25,30
Sumpfgas	64,80
Kohlenoxydgas	6,65
Wasserstoffgas	3,05
Kohlensäure	0,20
Sauerstoff und Stickstoff	Spuren

Nach Versuchen, die in Stuttgart zur Ermittelung der Leuchtkraft des Schieferölgases angestellt wurden, hat sich ergeben, dass die Leuchtkraft des Schieferölgases 2,5 bis 3,5 mal grösser sei als die des Kohlengases.

Das in den Paraffin- und Mineralölfabriken abfallende Paraffinöl und die dabei sich ergebenden Rückstände werden, wie oben bemerkt, ebenfalls zur Leuchtgasfabrikation verwendet. 170 Kilogrm. Oel geben 100 Kubikmeter Gas (J. 1880. 894; 1882. 1109). A. Hilger fand (1874) Paraffinölgas (von 0,724 spec. Gewicht) folgendermaassen zusammengesetzt:

Schwere Kohlenwasserstoffe	28,91
Leichte Kohlenwasserstoffe	54,92
Wasserstoffgas	5,65
Kohlenoxydgas	8,94
Kohlensäure	0,82

Erdölgas. Das Roherdöl (und die bei Raffination desselben sich ergebenden Rückstände) werden gleichfalls zur Darstellung von Leuchtgas angewendet.

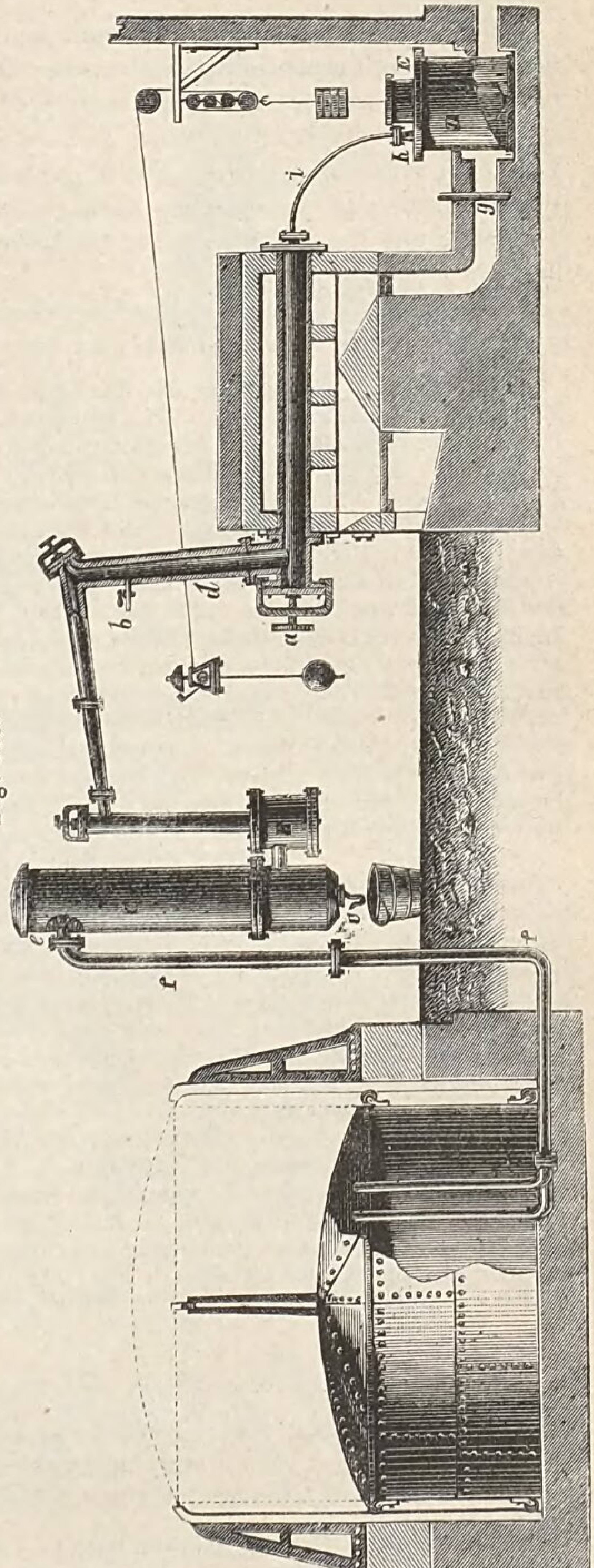
1) In Rheims wird das erste Waschwasser, welches keine Seife, sondern nur den Wollschweiss *(suintate de potasse)* enthält, auf Potasche und auf Gas verarbeitet (vergl. Seite 167).

Nach Bolley war die Zusammensetzung des Petroleumgases:

	I.	II.
Schwere Kohlenwasserstoffe	31,6	33,4
Sumpfgas	45,7	40,0
Wasserstoff	32,7	26,0
	100,0	99,4

H. Hirzel stellt Leuchtgas aus den schwerflüssigsten Theilen und den Rückständen, welche beim Raffiniren des Erdöls gewonnen werden, oder aus Erdöl selbst dar. Der Hirzel'sche Petroleumgasapparat, welcher bereits eine grosse Verbreitung gefunden hat und sich besonders zur Einrichtung von Beleuchtungsanlagen in Fabriken eignet, liefert ein Gas, welches, wie das Fettgas, keiner Reinigung bedarf. Die Aufstellung, sowie der Betrieb des Hirzel'schen Apparates ist mit Hülfe beistehender Skizze (Fig. 418) leicht verständlich. Ein schmiedeeiserner Behälter *D* wird mit Petroleum oder den Petroleumrückständen gefüllt. In diesem Behälter befindet sich eine Saug- und Druckpumpe *E*, deren Kolben durch Aufziehen des Uhrwerks mit Petroleum gefüllt werden kann. Sobald die Retorte zum Rothglühen erhitzt ist, wird der Kolben durch Gewichte beschwert und darauf das Uhrwerkpendel in Bewegung gesetzt. In Folge davon wickelt sich die Schnur von der Rolle des Uhrwerks ab und lässt den beschwerten Kolben langsam in den Pumpenstiefel sinken, wobei das Erdöl durch das Rohr *i* in gleichförmigem Strahle in die zum Rothglühen gebrachte Retorte *A* eingedrückt wird. Das Erdöl wird dabei sofort vergast, und die Gase treten nun vom Kopfe *u* der Retorte durch das Steigrohr *d* empor und gelangen so durch die Vorlage *B* und den mit Backsteinen angefüllten Condensator *C* in den Gasometer. In der Vorlage *B* ist ein Oelverschluss, welcher das Zurücktreten des Gases aus dem Gasometer in die Retorte verhindert. Damit der Stand dieses Oelverschlusses derselbe bleibe, und damit die Vorlage, sowie der Condensator durch die Oeltheile, welche das Gas beim Erkalten absetzt, nicht überfüllt werden, befindet sich am unteren Ende des Condensators das *U*-Rohr *c*, durch welches das überflüssige Oel, welches wieder in das Gefäss *D* zurückgegeben werden kann, abläuft. In der Mitte des Aufsteigerohrs *d* ist ein nur 1,5 Centimeter weites Rohr *b* nach einem an der Wand aufgehängten Manometer hingeleitet, der den Druck in der Retorte, der während der Gasbereitung gewöhnlich 8 bis 12 Centimeter Wassersäule beträgt, anzeigt. Der obere Raum des Condensators, der durch einen mit Wasserverschluss versehenen Deckel *e* verschlossen ist, wird mit einem porösen Material, mit Koksstücken oder Backsteinen angefüllt. Der Betrieb des Apparates

Fig. 418.



ist einfach, gefahrlos und kann von jedem verständigen Arbeiter geleitet werden. Das mittels dieses Apparates erzeugte Gas ist das reinste Leuchtgas, welches im grösseren Maassstabe dargestellt werden kann, denn es besteht ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen, namentlich aus Acetylen C_2H_4.

Harzgas. Harzgas. Wenn man das unter dem Namen Terpentin bekannte Gemenge von Terpentinöl mit Harz der Destillation unterwirft, so bleibt das Colophonium zurück, welches wesentlich aus zwei verschiedenen Säuren von gleicher Zusammensetzung, nämlich der Sylvinsäure und der Pininsäure besteht. Sie sind nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt. Das Colophonium nun wurde, als es massenhaft und ziemlich wohlfeil aus Nordamerika nach Europa kam, vorübergehend in mehreren Städten Englands und des Continentes zur Gasbeleuchtung verwendet, ist aber jetzt wohl nirgend mehr in Gebrauch.

An die Beleuchtungsmittel schliessen sich an das Kalklicht, das Carboxygenlicht und das Magnesiumlicht und das elektrische Licht.

Kalklicht. Wenn man das Knallgas, das aus zwei Volumen Wasserstoffgas und einem Volumen Sauerstoffgas besteht, im Augenblicke des Zusammenströmens anzündet und das Fortbrennen durch Nachströmen der getrennten Gase aus zwei verschiedenen Gasometern unterhält, so hat man den unter dem Namen Knallgas oder Hydro-Oxygen-Gebläse bekannten Apparat, dessen Flamme eine solche Hitze erzeugt, dass vermittels derselben Platin mit Leichtigkeit geschmolzen werden kann. Die Flamme dieses Gasgemenges, welche auch mit Vortheil durch eine mit Sauerstoffgas angefachte Leuchtgasflamme ersetzt werden kann, ist nur wenig leuchtend, lässt man aber die Flamme gegen einen Cylinder aus Aetzkalk brennen, so verbreitet der Kalk dadurch, dass er darin die höchste Weissglut mit blauweissem Lichte annimmt, ein Licht, das Kalklicht, dessen Glanz das Auge kaum zu ertragen vermag. Die (von Gaudin 1838 ausgesprochene) Idee, eine solche Flamme zur Beleuchtung von Städten anzuwenden, erwies sich als unausführbar, dagegen benutzte man es, namentlich in den grösseren Städten der Union, zur Erzielung intensiver Lichtwirkung für Leuchtthürme, Signale, Bauten, bei öffentlichen Darstellungen von Nebelbildern, von mikroskopischen Objekten, Chromatropen, für die Benutzung der Laterna magica u. s. w. Im Secessionskriege der Vereinigten Staaten spielte es in der Unionsarmee bei der Belagerung einiger Forts eine grosse Rolle. Man nennt dieses Licht Siderallicht, Kalklicht, Hydro-Oxygengas-Licht oder Drummond's Licht.

Beleuchtung von Tessié du Motay. Zur Zeit der Pariser Weltausstellung von 1867 machte die von Tessié du Motay herrührende Beleuchtung mit Hydro-Oxygen-Gas viel von sich reden. Trotz aller Reklame und grossen Anstrengungen in Paris, New-York und Buffalo ist es dem neuen Licht noch nicht gelungen, sich irgendwo auf die Dauer Eingang zu verschaffen. Das Gasgemisch ist entweder Wassergas oder Wasserstoffgas oder auch Leuchtgas, welches mit einem regulirten Strom Sauerstoffgas zusammenkommt. Der hierzu erforderliche Sauerstoff wird entweder durch Zersetzen von Schwefelsäuredämpfen oder durch Zersetzen von Natriummanganat[1]) mit Wasserdämpfen oder endlich durch Zersetzen von Kupferoxychlorür gewonnen. Die Flamme des Hydro-Oxygen-Gases wird auf einen kleinen Cylinder von Magnesia (Magnesialicht) oder von Zirkonerde (Zirkonlicht) geleitet. Später (1870) hat Tessié du Motay seine Methode in der Weise abgeändert, dass er den Sauerstoff zu einer Flüssigkeit (einer Lösung von Naphtalin in Petroleumäther oder Kohlennaphta) führt, welche den intensiv leuchtenden Körper beim Brennen abscheidet. Man nennt das neue Licht

Carboxygenlicht. Carboxygenlicht. Man führt den Sauerstoff zu einem durch Carburiren besonders kohlenstoffreich gemachten Leuchtgase und lässt die Verbrennung in einem Schnittbrenner aus Speckstein erfolgen. Fig. 419 (S. 963) stellt einen solchen Brenner dar. Die Platte *a*, welche den hohlen, mit Sauerstoff erfüllten Metallkegel *b* nach oben schliesst,

1) In den Sauerstofffabriken in New-York, auf dem Westbahnhofe in Wien u. dgl. stellte man das Gas nach Tessié's Verfahren dar, indem man zunächst Braunstein mit Aetzkali (oder Aetznatron) gemengt bis auf etwa 450° an der Luft erhitzte, wodurch sich Kaliummanganat bildet:

$$MnO_2 + 2KOH = K_2MnO_4 + H_2O$$

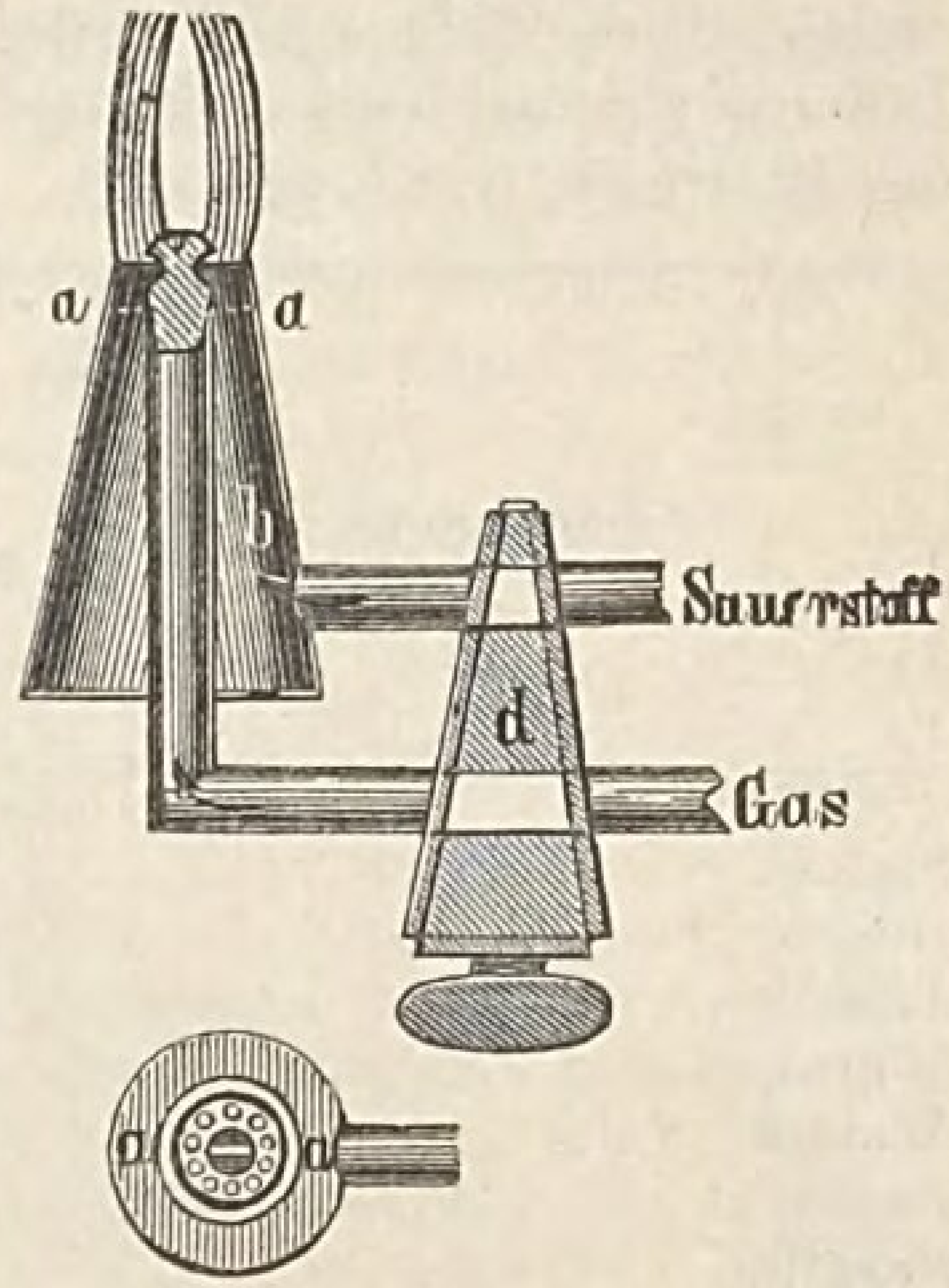
und dann über das Gemenge überhitzte Wasserdämpfe leitet, wo die umgekehrte Reaction stattfindet:

$$2K_2MnO_4 + 2H_2O = 4KOH + Mn_2O_3 + 3O.$$

Das Gemenge von Aetzkali und Manganoxyd in einem Luftstrom geglüht, verwandelt sich wiederum in Kaliummanganat u. s. f.

enthält einen Kranz feiner Löcher, aus denen der Sauerstoff, ähnlich wie Leuchtgas beim Argandbrenner, in Form eines Gascylinders in die Höhe steigt, in welchem nun das aus c strömende Oelgas mit glänzend weissem Licht zur Verbrennung gelangt. Der Zufluss beider Gasarten geschieht, wie ersichtlich, durch einen Hahn *d*, um dadurch schnell und sicher beide Gase im richtigen Volumverhältniss zuströmen zu lassen. Dies ist so bemessen, dass 60 Liter Oelgas mit 30 Liter Sauerstoff in der Stunde verbrannt ein Licht liefern, welches 18 Wallrathkerzen entspricht.

Fig. 419.



Alle diese Beleuchtungsarten können nicht mehr in Betracht kommen, seitdem man im Stande ist Erdölflammen von 100 Kerzen (S. 926), Gasflammen von 2 bis 300 Kerzen (S. 951) und elektrisches Bogenlicht von vielen Tausend Kerzen herzustellen. — Auch das Magnesiumlicht wird nur eine sehr beschränkte Anwendung finden können (vgl. S. 115).

Beleuchtung geschlossener Räume.

Bei der Beleuchtung geschlossener Räume kommt ausser den Kosten die Verunreinigung der Zimmerluft in Frage.

Nach folgender Tabelle hatte 1 Kubikmeter hannoversches Leuchtgas z. B. einen Brennwerth von 6078 W.-E. berechnet auf flüssiges Wasser, oder 5393 W.-E. auf Wasserdampf von 100° als Verbrennungsprodukt:

	Zusammensetzung des Gases	Brennwerth von 1 Kubikm. Gas	1 Kubikm. erfordert zur Verbrennung Sauerstoff[1])	Verbrennungsprodukte	
				Kohlensäure	Wasserdampf (berech. auf 0°)
		W.-E.	Kubikm.	Kubikm.	Kubikm.
Benzol	0,59	210	0,0443	0,0354	0,0177
Propylen	0,64	140	0,0288	0,0192	0,0192
Aethylen	2,48	371	0,0744	0,0496	0,0496
Methan	38,75	3673	0,7750	0,3875	0,7750
Wasserstoff	47,60	1457	0,2380	0	0,4760
Kohlenoxyd	7,42	227	0,0371	0,0742	0
Kohlensäure . . .	0,48	0	0	0,0048	0
Stickstoff	2,02	0	0	0	0
Sauerstoff	0,02	0	— 0,0002	0	0
	100,00	6078	1,1975	0,5707	1,3375

1) $C_6H_6 + 15O = 6CO_2 + 3H_2O$ — 2 Vol. 15 Vol. 12 Vol. 6 Vol.
$C_2H_4 + 6O = 2CO_2 + 2H_2O$ — 2 Vol. 6 Vol. 4 Vol. 4 Vol.
$C_3H_6 + 9O = 3CO_2 + 3H_2O$ — 2 Vol. 9 Vol. 6 Vol. 6 Vol.
$CH_4 + 4O = CO_2 + 2H_2O$ — 2. Vol. 4 Vol. 2 Vol. 4 Vol.

Zu dieser Berechnung möge noch Folgendes bemerkt werden. Der Brennwerth des gasförmigen Benzols ist für 1 Molekül nach J. Thomsen 805 800 W.-E., nach Berthelot 783 200 W.-E., daher im Mittel 794 500 W.-E. oder für 1 Kubikm. 35 630 W.-E. (da das Molekulargewicht aller Gase im Kilogramm = 22,3 Kubikm.), der Brennwerth des Propylens nach Thomsen 495 200 W.-E., nach Berthelot 507 300 W.-E., im Mittel 501 250 W.-E. oder für 1 Kubikm. 22 480 W.-E. Der Brennwerth des Aethylens berechnet sich nach den Versuchen von Andrews auf 334 380 W.-E., von Favre und Silbermann auf 332 024 W.-E., nach Thomsen 334 800 W.-E. und nach Berthelot auf 334 500 W.-E., somit im Mittel für 1 Kubikm. 14 970 W.-E.

Somit erfordert 1 Kubikm. desselben zur Verbrennung 1,12 Kubikm. Sauerstoff und gibt 0,57 Kubikm. oder 1,13 Kilogrm. Kohlensäure und 1,07 Kilogrm. Wasserdampf. In entsprechender Weise stellt sich auch der Sauerstoffbedarf der übrigen Leuchtstoffe, so dass die Veränderung der Luft durch diesen Sauerstoffverlust nicht in Betracht kommen kann gegen die Verunreinigung derselben durch die bei der Verbrennung entstehenden Mengen Kohlensäure und Wasserdampf, wie sie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

Leuchtstoffe	Proc. Zusammensetzung			1 Kilogrm. erfordert zur Verbrennung Sauerstoff	1 Kilogrm. liefert	
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Kilogrm.	Kohlensäure Kilogrm.	Wasser Kilogrm.
Stearin	76,1	12,5	11,4	2,92	2,79	1,13
Rüböl	77,2	13,4	9,4	3,04	2,83	1,21
Talg	78,1	11,7	9,3	2,91	2,86	1,05
Walrath	81,6	12,8	5,6	3,14	2,99	1,15
Wachs	81,8	12,7	5,5	3,14	3,00	1,14
Erdöl	85,2	14,8	—	3,45	3,12	1,33
Paraffin	85,7	14,3	—	3,43	3,14	1,29

Nach Versuchen von Cohn soll die auf den Platz, an welchem gearbeitet, gelesen oder geschrieben wird, fallende Lichtmenge mindestens 10 Meterkerzen betragen, d. h. 10 Normalkerzen in 1 Meter Entfernung (also 40 Kerzen in 2 Meter, 90 Kerzen in 3 Meter). Auf die gesammte Lichtwirkung hat auch die Farbe der Tapeten, Decken und Fussböden grossen Einfluss.

Um Vergleichswerthe zu bekommen sei angenommen, für ein grösseres Zimmer seien 100 Normalkerzen erforderlich (J. 1883. 1228).

Nach den Versuchen der Pariser Commission (vgl. J. 1882. 1166) gibt 1 Pferdekr. im Lichtbogen bei Gleichströmen 71 bis 113, bei elektrischen Kerzen 25 bis 52 und bei Glühlicht 12 bis 22 Carcel. Zur Erzielung einer Leuchtkraft von 100 deutschen Vereinskerzen sind demnach für Bogenlicht 0,09 bis 0,25 Pferdekr., für Glühlicht 0,46 bis 0,85 Pferdekr. erforderlich, entsprechend einer Wärmemenge von stündlich 57 bis 158 bezieh. 290 bis 536 W.-E.; die in folgender Tabelle angegebenen Kosten derselben beziehen sich auf die Versuche in Strassburg [1]). Nach Versuchen von Schilling verbrennt die Pariser Carcellampe stündlich 42 Grm. gereinigtes Rüböl, die Münchener Normalkerze 10,4 Grm. Stearin, die deutsche Vereinskerze 7,7 Grm. Paraffin, die englische Normalkerze 7,82 Grm. Walrath (vgl. S. 890). Die danach berechneten Mengen in folgender Tabelle, sowie auch die nach den Angaben von Fr. Siemens und Rüdorff (J. 1882. 1118) berechneten Leuchtgasmengen entsprechen somit möglichst günstigen Bedingungen. Die übrigen Angaben sind von F. Fischer nach eigenen Versuchen berechnet (s. Tabelle S. 965). Rechnet man nun 1 Kubikm. Leuchtgas zu 18 Pf., 1 Kilogrm. Erdöl zu 20 Pf., 1 Kilogrm. Solaröl zu 22 Pf., Stearin und Paraffin zu 180, Talg zu 160, gereinigtes Rüböl zu 96, Walrath zu 350 und Wachs zu 400 Pf. (hannoversche Preise), so ergeben sich stündlich für 100 Kerzen Leuchtkraft die in der zweiten Spalte der Tabelle angegebenen Kosten; dieselben hängen natürlich, namentlich für die elektrische Beleuchtung, von örtlichen Verhältnissen ab (J. 1883. 1228).

1) Dingl. polyt. Journ. 247 S. 266.

Bezüglich der Verunreinigung der Luft kommen zunächst Kohlensäure und Wasser in Betracht. Aus den in der Tabelle zusammengestellten Zahlen ergibt sich, dass Solaröl und Erdöl am wenigsten Kohlensäure und Wasserdampf geben, Leuchtgas und Talg am meisten; bei dem Siemens'schen Regenerativbrenner werden sie nach aussen geführt, kommen daher nicht in Betracht.

Für die stündliche Erzeugung von 100 Kerzen sind erforderlich			Dabei werden entwickelt		
Beleuchtungsart	Menge	Preis derselben Pf.	Wasser Kilogrm.	Kohlensäure Kubikm. bei 0°	Wärme W.-E.
Elektr., Bogenlicht . .	0,09 bis 0,25 Pferdekr.	5,4 bis 12,3	0	Spuren	57 bis 158
„ Glühlicht . . .	0,46 bis 0,85 Pferdekr.	14,8 bis 14,9	0	0	290 bis 536
Leuchtgas, Siemens-Regenerativlampe . . .	0,35 bis 0,56 Kubikm.	6,3 bis 10,1	—	—	etwa 1500
Leuchtgas, Argand . . .	0,8 Kubikm. (bis 2)	14,4 (bis 36)	0,86	0,46	4 860
„ Zweilochbrenner	2 Kubikm. (bis 8)	36,0 (bis 144)	2,14	1,14	12 150
Erdöl, grösster Rundbrenner (S. 926) . . .	0,20 Kilogrm.	4	0,22	0,32	2 400
Erdöl, kleiner Flachbrenner	0,60	12,0	0,80	0,95	7 200
Solaröl, Lampe von Schuster u. Baer .	0,28	6,2	0,37	0,44	3 360
Solaröl, kleiner Flachbrenner	0,60	13,2	0,80	0,95	7 200
Rüböl, Carcellame . . .	0,43	41,3	0,52	0,61	4 200
„ Studirlampe . .	0,70	67,2	0,85	1,00	6 800
Paraffin	0,77	139	0,99	1,22	9 200
Walrath	0,77	270	0,89	1,17	7 960
Wachs	0,77	308	0,88	1,18	7 960
Stearin	0,92	166	1,04	1,30	8 940
Talg	1,00	160	1,05	1,45	9 700

Eine Verunreinigung der Luft durch Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe ist nach Fischer (J. 1883. 1231) bei mit Cylinder versehenen Brennern nicht zu befürchten; Erdöllampen riechen nur, wenn die Flamme gar zu gross oder zu klein, oder wenn die Lampe nicht rein gehalten wird. Bei allen freibrennenden Flammen ist dagegen, da völlig ruhige Luft selten zu erhalten sein wird, eine grössere oder geringere Lufverunreinigung durch Kohlenoxyd u. dgl. allerdings vorhanden. Für Leuchtgas kommt dazu, dass bei schlechter Anlage oder nachlässiger Behandlung dieses direkt aus der Leitung in die Zimmerluft treten kann. Leuchtgas enthält ferner stets Schwefel, gibt also beim Verbrennen Schwefligsäure und Schwefelsäure, welche auf Zimmerpflanzen, vielleicht auch auf die Bewohner, nach A. Girard sogar auf Fenstervorhänge u. dergl. durch Bildung von Hydrocellulose nachtheilig einwirken. Uebrigens kommen nicht selten auch Schwefel haltige Oele in den Handel, so dass es jedenfalls gerathen ist, die Verbrennungsprodukte abzuführen.

Da für die Wärmeentwickelung der elektrischen Beleuchtung noch keine Messungen vorliegen, so wurde diese nach der aufgewendeten Stromarbeit berechnet (stündlich 1 Pferdekr. = 630 W.-E.). Bei den Regenerativbrennern bleibt je nach der Länge der Ableitung eine grössere oder geringere Menge der entwickelten Wärme in dem beleuchteten Raume, so dass 1500 W.-E. wohl als Durchschnitt gelten kann.

Nach Favre und Silbermann gibt Stearinsäure beim Verbrennen 9717 W.-E., Walrath 10342 W.-E. Bis für die übrigen Stoffe genaue Versuche vorliegen, wird man für Rüböl und Talg die Verbrennungswärme der Stearinsäure, für Wachs die des Walrathes, für Erdöl, Solaröl und Paraffin aber 12000 W.-E. annehmen dürfen. Die für diese Stoffe in der Tabelle angegebenen Zahlen sind daher nur Näherungswerthe.

Berücksichtigt man, dass bei der Beleuchtung mit Argandbrennern für 100 Kerzen praktisch 1 bis 1,5 Kubikm. Leuchtgas erforderlich sind, so liefert die gewöhnliche Gasbeleuchtung erheblich mehr Wärme als die Oelbeleuchtung, was um so weniger angenehm werden kann, als sich gleichzeitig auch mehr Kohlensäure, namentlich aber, was meist übersehen wird, weit mehr Wasserdampf bildet, welcher die Luft besonders schwül macht. Von den Kerzen ist Talg am unvortheilhaftesten.

Wo es namentlich auf Billigkeit ankommt, ist somit Solaröl und namentlich Erdöl zu verwenden; gewöhnliche Gasbeleuchtung ist theurer und verunreinigt bei starker Wärmeentwickelung die Luft mehr, ist aber bequemer und namentlich für grössere Räume hübscher, wird daher auch ferner vielfach verwendet werden, wo sie nicht durch das elektrische Glühlicht verdrängt wird. Rüböl und Kerzen können nur in seltenen Fällen in Frage kommen. Wo es die sonstigen Umstände gestatten, ist jedenfalls die Beleuchtung mit sogen. Regenerativbrennern (S. 951) und Abführung der Verbrennungsprodukte oder die elektrische Beleuchtung namentlich mit Glühlampen (J. 1882. 1160) allen anderen vorzuziehen, da sie die Luft nicht verunreinigen und die geringste Wärme geben.

Elektrisches Licht.

Das elektrische Bogenlicht ist namentlich für grosse Festsäle und Gartenanlagen geeignet, wenn es weniger auf die Kosten als auf Schönheit ankommt. Für grosse Fabrikräume und Strassenbeleuchtung ist es meist nur da billiger als Gas, wo billige Betriebskraft verfügbar ist.

Bei der Beurtheilung des Bogenlichtes ist noch zu berücksichtigen, dass bei Gleichstromlichtern der positive Kohlenstab, welcher stets als der obere genommen wird, die Form einer abgestumpften Spitze annimmt, selbst mit einer geringen Aushöhlung an Stelle der Spitze, während der untere negative Kohlenstab richtig spitz oder wenigstens mit einer stark convexen Kuppe abbrennt. An der unteren Spitze leuchtet nur eine kleine Stelle, während weitaus das meiste Licht von der Innenseite der nach unten gekehrten Aushöhlung der oberen Kohle ausgestrahlt wird und darum ausschliesslich nach abwärts fällt. Das anschaulichste Bild von dieser Erscheinung erhält man durch Einschliessung des Lichtes in eine Kugel aus Milchglas. Der obere Theil der Kugel ist dann verhältnissmässig dunkel, der untere sehr hell, mit Ausnahme des ganz unteren Theiles, wo sich wieder der Schatten des unteren Kohlenstabes bemerkbar macht. Die Grenzen zwischen den Helligkeitszonen liegen aber fast nie wagerecht, sondern mehr oder weniger schief und zwar besonders dann, wenn die Kohlenstäbe nicht ganz gerade sind und darum nicht ganz genau über einander stehen. Man erkennt sofort, dass Messungen des freien Lichtes in wagerechter Richtung, wie sie ehemals allein üblich waren, sehr unsichere Resultate ergeben müssen. Je nachdem man das blosse Licht zufällig von der einen oder anderen Seite aus messen würde, befände man sich schon in der hellen oder noch in der dunklen Zone. Auch bei wagerechter Stellung der Lichtzonen, welche man durch besonders sorgfältige Einstellung der Kohlen herbeiführen könnte, würde man die Helligkeit ungefähr auf der Grenze zwischen beiden messen und Werthe erhalten, aus denen sich nur sehr unsicher auf die praktisch nutzbare Lichtstärke schliessen liesse.

Fig. 420 zeigt den kleinen Apparat, mit welchem derartige Messungen bei Siemens und Halske vorgenommen werden. Der Haupttheil desselben ist ein kleiner, an einem gebogenen drehbaren Arme A befestigter Spiegel S. Der Träger des ganzen Apparates, der Bügel D, kann

mittels der Schraube R an eine elektrische Lampe (von der nur der untere Theil gezeichnet ist) angeklemmt werden. Es geschieht dies so, dass die Verlängerung der Achse, um welche der Arm A drehbar ist, durch den Lichtbogen geht. Diese Verlängerung wird auch in die Achse des entfernt stehenden Photometers gebracht, nach welchem also die in der Figur angebrachten Pfeile zeigen. Der Spiegel S ist in jeder seiner Lagen gleich weit vom Lichtbogen entfernt und so geneigt, dass er die aus dem Lichtbogen auf seine Mitte auffallenden Strahlen stets unter einem rechten Winkel (Lpo) nach dem Photometer reflektirt. Zwischen dem Photometer und dem Lichtbogen befindet sich die Metallscheibe B, welche den Durchgang der direkten Lichtstrahlen nach dem Photometer verhindert. Dagegen gelangt der aus dem Spiegelbilde des Lichtbogens hervorgehende Strahlenkegel unbehindert nach dem Photometer. Die Neigung gegen die Horizontale, mit welcher diese Strahlen vom Lichtpunkte ausgesendet werden, entspricht der Neigung des Armes A. Dieselbe wird an den Zeiger z und einem Gradbogen C abgelesen. Das Gegengewicht G dient zur Auswichtung des Spiegels und Armes A, welcher in jeder seiner Lagen durch geringe Reibung gehalten wird. Um aus den gemessenen Werthen die absoluten zu erhalten, muss man noch den Absorptionscoefficienten des Spiegels feststellen und in Rechnung ziehen. Da bei dem vorbeschriebenen Apparate der Reflexionswinkel stets der nämliche ist, so ist dieser Coefficient auch stets der gleiche und braucht nur für eine Lage des Spiegels bestimmt zu werden. Zu dem Zwecke dreht man den Spiegel nach unten und die Lampe um 90⁰ um die Lothrechte, so dass die Strahlen aus der gleichen Ebene direkt von dem Lichtbogen nach dem Photometer fallen, in welcher sie vor- oder nachher mittels des Spiegels zunächst ebenfalls in wagerechter Ausstrahlung zu messen sind. Die übrigens sehr geringe und auch für jede Stelle des Spiegels sich gleichbleibende Aenderung, welche in Folge der seitlichen Anbringung des Spiegels der Auffallwinkel der Strahlen im Photometer erfährt, wird dabei ebenfalls mitgemessen, also ausgeglichen.

In nachstehender Fig. 421 sind durch die ausgezogene Curve a die Lichtstärken graphisch aufgetragen, welche mittels des vorbeschriebenen Apparates gemessen sind und zwar von einem Lichte mit 9,4 Ampère Stromstärke, 45 Volt Spannungsdifferenz

Fig. 420.

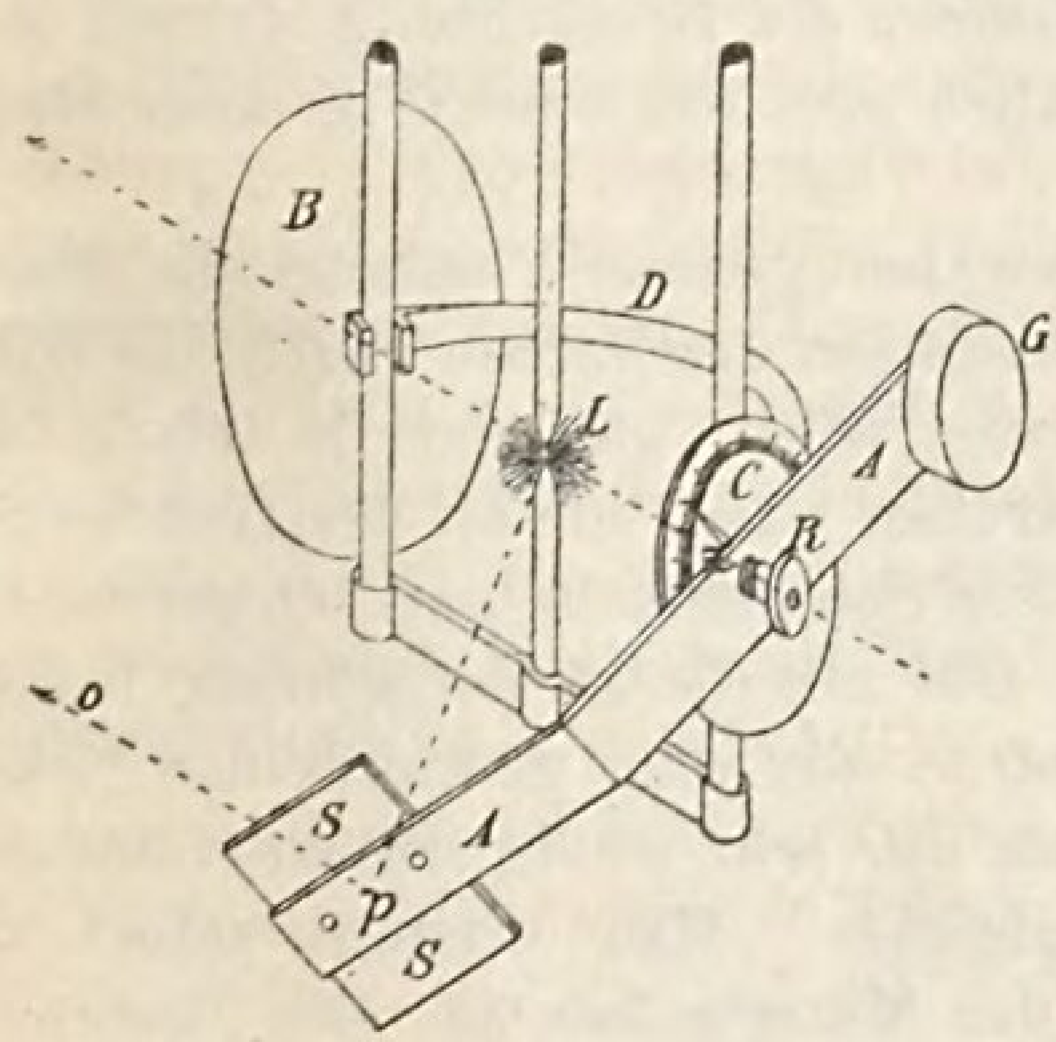
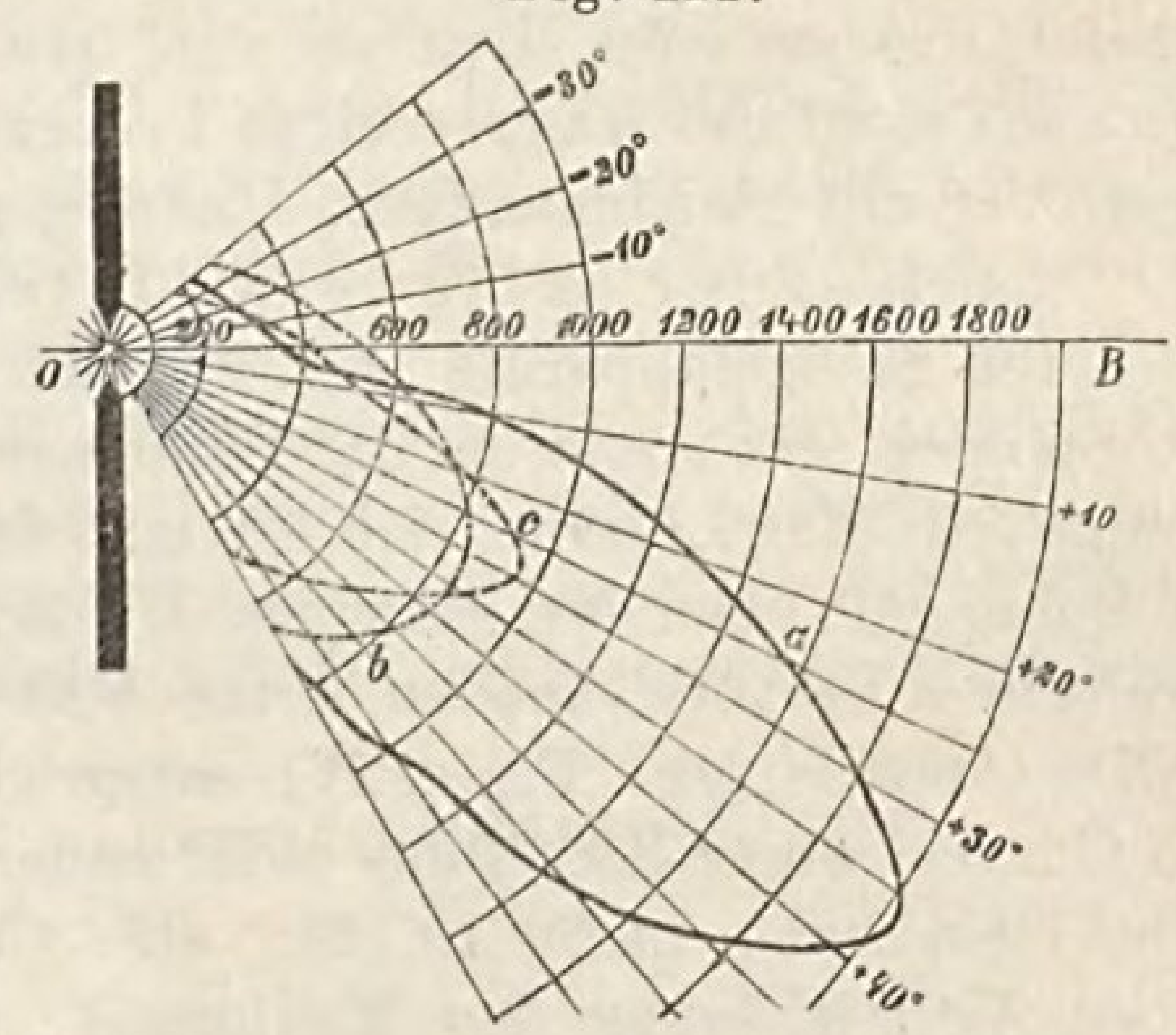


Fig. 421.



an den Kohlenstäben und bei 11 Millim. Dicke der oberen und 9 Millim. der unteren Kohle. Die Linie OB bezeichnet die Horizontale, O die Lichtquelle. Die Lichtstärken sind von O aus auf Linien, welche mit OB die gleiche Neigung haben, in welcher sie zur Horizontalen gemessen sind, aufgetragen. Die eingetragenen Werthe sind Mittelwerthe aus vielfachen Messungen, wie man überhaupt bei elektrischen Lichtmessungen sich nie mit einmaligen Beobachtungen begnügen darf, ja sogar eine reiche Erfahrung machen muss, um nicht mitunter recht groben Täuschungen ausgesetzt zu sein. Man erkennt sofort aus dem Verlaufe dieser Curve, dass bei ihr das Maximum der Lichtwirkung unter einem Winkel von etwa 37⁰ gegen die Horizontale auftritt. Dasselbe ist über 6mal grösser als die Ausstrahlung in der Horizontalen. Es wird ferner klar, dass es nicht leicht ist, eine einfache Zahl für die praktisch nutzbar werdende Lichtstärke anzugeben.

Wenn aber schon die Angabe der Lichtstärke von nackten Gleichstromlichtern schwierig ist, so wird bei thatsächlichem Gebrauche der Lichter die Frage noch mehr verwickelt durch die Einschliessung derselben in durchscheinende Glasgloben oder Laternen. Diese werden aber allgemein angewendet, weniger um das Blenden des Lichtes zu vermeiden, wie gewöhnlich angenommen wird, sondern hauptsächlich weil ohne dieselben alle unteren Theile der Lampe, jede Laternenspeiche, ja sogar Ungleichmässigkeiten im durchsichtigen Glase, von dessen Verwendung zum Schutze der Lichter man doch nicht absehen dürfte, sehr hässliche scharfe Schlagschatten werfen. Bei Lichtern von gleichmässiger Ausstrahlung wird durch durchscheinende Globen oder Laternen das Licht gleichmässig um gewisse Procentsätze geschwächt, je nach der verwendeten Glassorte. Diese betragen bei mattirtem und bei Alabasterglas etwa 15, bei Opalglas über 20 und bei Milchglas über 30 Proc., bei schlechten Sorten, welche man eben nicht verwenden darf, bis 60 Proc. und mehr. Es wird durch eine Kugel aus trübem Glase jeder direkt von dem Lichtbogen nach einem fernen Punkte fallende Strahl viel mehr geschwächt, als wie seiner thatsächlichen Beleuchtung entspricht, weil eben jeder Punkt der Umgebung auch von den übrigen Theilen der Glocke erhellt wird, welche so zu sagen an ihrer ganzen Oberfläche selbstleuchtend wird. Daraus folgt aber unmittelbar, dass bei ungleicher Ausstrahlung in der Richtung der stärksten Strahlen eine weit grössere Schwächung der Beleuchtung durch trübe Globen bewirkt wird, als in der Richtung der schwachen Strahlen, ja dass in letzterer sogar eine Verstärkung des Lichtes eintreten kann, weil die vorher dunkleren Stellen der Umgebung nunmehr von den hell beschienenen Stellen der Glaskugel mitbeleuchtet werden. Die Ungleichheiten der Beleuchtung werden also theilweise ausgeglichen auf Kosten der Maxima. Es genügt demnach wieder zur Beantwortung der oft gestellten Frage, um wieviel Procent eine Laterne von bestimmter Glassorte die Beleuchtung vermindert, durchaus nicht die Angabe eines Procentsatzes, welchen man nur einmal in einer Richtung oder mit gleichmässigem Lichte gemessen hat.

Von Hefner-Alteneck (J. 1884. 1263) wurden genaue Versuche mit einem grösseren Spiegelapparate (vgl. Fig. 420) ausgeführt, dessen Drehachse durch die Mitte des Spiegels geht und in die Photometerachse gebracht wird, während die elektrische Lampe mit der Laterne sich so mit dem Spiegel drehen lässt, als ob der Lichtbogen an einem mit einer Neigung von 45° aus der Mitte der Spiegelfläche und senkrecht zur Drehachse hervorstehenden Arme befestigt wäre. Die mit dieser Vorrichtung festgestellte Curve *c* (vgl. Fig. 421) entspricht einer Laterne aus matt geschliffenem Glase, die Curve *b* einer Kugel aus einer neuen, in sich aber nur sehr wenig trüben Glassorte. Das elektrische Licht ist für alle Curven das gleiche. Man erkennt sofort die grosse Verminderung des Maximums, welche bei der Mattglaslaterne, der besten in dieser Hinsicht, über 50 Proc. beträgt. Man erkennt ferner aus dem Verlaufe der Curven die bereits erwähnte Erscheinung, dass an den Stellen der schwächsten Beleuchtung durch die Globen die Lichtstärke etwas erhöht wird. Für Globen aus Alabaster- und anderem Glase treten die Unterschiede noch mehr hervor. Es betrug das Maximum: für das freie Licht (Curve *a*), eintretend bei 35° Neigung, 1976 Normalkerzen; für die Mattglaslaterne (Curve *c*) bei 30° Neigung 941 Normalkerzen; für die Kugel (Curve *b*) bei 30° Neigung 864 Normalkerzen und für eine sogenannte Alabaster-Glaskugel bei 35° Neigung 652 Normalkerzen. Die letztere Glassorte ist neben dem matt geschliffenen Glase bis jetzt am meisten in Anwendung. Obige Zahlen beweisen, dass eine zweckmässigere und vortheilhaftere Abblendung des Lichtes als die bis jetzt vorhandenen sehr wünschenswerth wäre. Man ersieht auch aus den Curven, wie wenig ein über den Lampen angebrachter Reflector nutzen kann. Denn es fällt ohnedem nur der kleinste Theil des Lichtes in die Höhe, der Reflector

würde auch noch viel absorbiren und der erzielte höchst unbedeutende Erfolg in keinem Verhältnisse zu den Unbequemlichkeiten und den Kosten eines Reflectors stehen.

Unter Berücksichtigung der von der Pariser Commission (vgl. J. 1882. 1151) gefundenen Zahlen und der Annahme, dass 1 Kubikm. Leuchtgas stündlich 1 Pferdekr. gibt, berechnet Voit (J. 1882. 1242) folgende Tabelle:

1 Kubikmeter Gas liefert	beim Einlochbrenner im Mittel	45 Lichteinh.
„	Argandbrenner	70
„	kleinen Siemensbrenner	141
„	grossen „	145
	bei Glühlampen 80 bis 160, im Mittel	110
„	Bogenlampen 250 bis 750, im Mittel	490

Hiernach wird das Gas zur Beleuchtung zweckmässiger (aber selten billiger) verwerthet, wenn man es in einer Gasmaschine verbrennt und durch die Maschine eine elektrische Lampe treibt, als wenn man das Gas in einem Brenner direkt zur Erleuchtung verwendet. Die in dem Gase verfügbare Arbeit kommt nicht vollständig als Licht, sondern auch und zwar in sehr bedeutendem Maasse als Wärme zur Erscheinung; wenn nun bei der direkten Verbrennung ein beträchtlicher Theil in Wärme und nur ein geringer in Licht verwandelt wird, dagegen von der durch das verbrennende Gas geleisteten Stromarbeit ein grosser Theil in Licht und nur ein kleiner in Wärme, so kann selbst bei grossen Verlusten die Lichtmenge im letzten Falle grösser als im ersten werden. Aus anderen Betrachtungen geht nun hervor, dass ein Körper bei höherer Temperatur einen immer grösseren Theil der nach aussen abgegebenen Arbeit als Licht aussendet und dem entsprechend einen geringen Theil als Wärme; es ist daher erklärlich, dass 1 Kubikm. Gas bei den immer höhere Temperaturen aufweisenden Lichtquellen der obigen Tabelle auch immer grössere Lichtmengen entwickeln kann.

Beachtenswerth ist auch der Glanz des Lichtes. Es können 2 Lichtquellen dieselbe Lichtmenge aussenden; die eine hat jedoch eine grosse, die andere eine kleine Oberfläche, so dass die erste von der Flächeneinheit eine geringere Menge Lichtes ausstrahlt als die letzte. Man nennt sodann dieses von der Flächeneinheit ausgesendete Licht den Glanz der Lichtquelle. Nehmen wir der Einfachheit wegen an, dass jeder Oberflächentheil der betrachteten Lichtquellen die gleiche Lichtmenge aussendet, so erhält man den Glanz, wenn die gesammte ausgesendete Lichtmenge durch die Oberfläche des leuchtenden Körpers dividirt wird. Man findet auf diese Weise die Lichtstärke für 1 Quadratmillim. Oberfläche:

der Einlochbrenner etwa	0,0006 Kerzen
„ Argandbrenner	0,0030
„ kleinen Siemensbrenner	0,0038
„ grossen „	0,0060
„ Glühlampen	0,4000
„ Bogenlampen	4,8400

Paraffin- und Solarölindustrie.

Allgemeines. Das Paraffin[1]), im Jahre 1830 von Reichenbach unter den Produkten der trocknen Destillation des Holzes, zuerst namentlich im Buchenholztheer aufgefunden, hat seinen Namen von *parum*, wenig, und *affinis*, verwandt, um anzudeuten, dass es sich mit anderen Stoffen nicht verbindet; es wird weder durch Alkalien, noch durch Säuren, noch durch Glühhitze zersetzt. Später wurde gefunden, dass das Paraffin sich auch bei der trocknen Destillation von Torf — Reece war 1849 der erste, der

1) *Literatur:* M. Albrecht, Das Paraffin und die Mineralöle, Stuttgart 1874; H. Perutz, Die Industrie der Mineralöle, des Petroleums, Paraffins und Ceresins, Wien 1880.

mittels trockner Destillation aus dem Torf Paraffin darstellte — Braunkohle, Bogheadkohle, Blätterschiefer u. dergl. (nicht aber aus der eigentlichen Steinkohle) bildet. Um die Ausbildung der deutschen Paraffinfabrikation durch trockne Destillation der rheinischen Blätterschiefer und der sächsischen Braunkohle haben sich P. Wagenmann in Neuwied und B. Hübner in Zeitz grosse Verdienste erworben. Das Paraffin kommt aber auch in der Natur fertig gebildet und zwar in sehr grosser Menge vor, so 1) in dem Erdöl, welches mitunter 6 bis 40 Proc. Paraffin enthält; 2) in den unter dem Namen Ozokerit, Neft-gil oder Erdwachs vorkommenden Substanzen, die gänzlich oder theilweise aus Paraffin bestehen; 3) in dem Bitumen (Erdpech, Erdtheer), welches in schieferigen Gesteinmassen (bituminöser Schiefer, Kerosenschiefer) sich findet.

Fabrikation des Paraffins. Das Verfahren der Darstellung des Paraffins ist verschieden, je nachdem dasselbe als Edukt oder Produkt auftritt. Als Edukt erscheint es bei der Verarbeitung des Petroleums, des Ozokerits und des Neft-gils, als Produkt dagegen bei der trocknen Destillation der Braunkohle, des Torfes, des Abraumes der Steinkohlenfelder (sogenannte Schale, *coal shale*), der Bogheadkohle u. s. w.

Aus Erdöl. I. Die Abscheidung des Paraffins (Belmontin), a) aus dem Erdöl. Dass in dem Petroleum Paraffin enthalten sei, ist schon längst bekannt; so fand A. Buchner bereits im Jahre 1820 in dem Erdöl von Tegernsee in Oberbayern eine Fettsubstanz, welche Kobell später als Paraffin erkannte, so ergaben Untersuchungen des Erdöles von Baku am kaspischen Meere und des Erdöles von Amiano unweit Parma, dass dasselbe nicht unbeträchtliche Mengen von Paraffin enthält. Der Gedanke, das Petroleum auf Paraffin zu verarbeiten, entstand jedoch erst im Jahre 1856, als das Erdöl und zwar paraffinreiche Sorten desselben massenhaft auf den Markt kamen. Die amerikanischen Steinöle enthalten nur wenig Paraffin, grosse Mengen dagegen die aus Indien stammenden, namentlich die Naphta von Burmah oder der Rangoontheer, welcher nach Gregory, de la Rue und H. Müller bis zu 10 Proc. und das Erdöl von Java, welches nach den Untersuchungen von Bleekrode bis zu 40 Proc. Paraffin enthält. Auch die Bergnaphta in Ostgalizien wird mit Vortheil auf Paraffin verarbeitet.

Nach dem Patent, welches de la Rue i. J. 1854 auf die Verarbeitung des Erdöles auf Paraffin und Hydrocarbüre in England sich ertheilen liess, wird der Rangoontheer, welchen man aus in der Nähe des Flusses Irawadi in Burmah gegrabenen Brunnen gewinnt, auf folgende Weise verarbeitet. Das rohe Erdöl wird zunächst destillirt, indem man durch dasselbe in einer Destillirblase, welche auch von aussen erhitzt werden kann, Wasserdampf von 100° leitet. Hierbei gehen ungefähr 25 Proc. vom Gewicht der Substanz über, welche durch fraktionirte Destillation in verschiedene Kohlenwasserstoffe, deren Dichte von 0,62 bis 0,86 und deren Siedepunkt von 26,7 bis 200° beträgt, zerlegt werden. Der leichteste dieser Kohlenwasserstoffe findet unter dem Namen *Sherwood-Oil* als Anästheticum Anwendung, die schwersten Kohlenwasserstoffe werden als Solaröl verbrannt. Der Rückstand von der Destillation, gegen 75 Proc. vom Gewicht des ursprünglich angewendeten Theeres betragend, wird in einer eisernen Blase einer zweiten Destillation unterworfen, wobei man Wasserdampf von 150 bis 300° anwendet. Die Produkte verschiedener Flüchtigkeit werden getrennt aufgefangen. Die zuletzt übergehenden Posten enthalten hauptsächlich Paraffin, welches man durch Abkühlung sich möglichst daraus ausscheiden lässt und dann absondert. Die schweren flüchtigen Oele werden als Schmieröl verwendet. Das gereinigte Paraffin führt den Namen Belmontin.

Vaseline. Das Paraffin, welches als Rückstand in der Raffinerie des pennsylvanischen Erdöles bleibt, kommt unter dem Namen Vaseline (oder Colloïdparaffin) in Gestalt einer weissen oder gelblichen salbenartigen Masse von New-York in den Handel; es dient als Salbenkörper, zur Bereitung von Pommaden, Schminken, Goldcreams und in der Technik als schützender Ueberzug gegen Rost und Oxydation für alle Metalle und deren Legirungen, für alle Metallgeräthe, chirurgische Instrumente und Werkzeuge, zum Einölen von Maschinen, Feuerspritzen und als Waffenfett.

Das Vaseline (Mineralfett, *Adeps mineralis*) hat vor allen pflanzlichen und thierischen Fetten den grossen Vorzug, dass es völlig frei von Säure ist, an der Luft und hohen Temperaturen ausgesetzt unverändert bleibt, nie eintrocknet, sich nie oxydirt, mithin niemals ranzig wird, bei 50° flüssig wird und bei 46° wieder erstarrt. Seit einiger Zeit wird das Mineralfett

unter dem Namen deutsches Virginia-Vaseline von C. Hellfrisch u. Co. in Offenbach a/M. fabrikmässig dargestellt. — Dem Vaseline ähnliche Präparate sind die in neuerer Zeit aufgetauchten Ozokerine und Virginia.

Darstellung des Paraffins aus Ozokerit und Neft-gil.

b) Aus dem Ozokerit (Neft-gil, Erdwachs) fabricirt man auf der Insel Swätoi-Ostrow im kaspischen Meere, in der Nähe der Halbinsel Apscheron am Kaukasus, seit länger als 10 Jahren Paraffin. Aus dem Erdwachse [1]), welches bei Drohobicz und Boryslaw in Galizien, ferner am Nordabhange der Karpathen und des Siebenbürgischen Hügellandes bis in die Donauniederungen Rumäniens und Bulgariens, hauptsächlich in Sand, Lehm und Mergel gefunden wird, stellt man grosse Mengen Paraffin dar, so in Aussig, in Florisdorf, in Mährisch-Ostrau, in Wien (in der Fabrik von G. Wagenmann), in Neupest, in Temesvar, in Stockerau, in Hermannstadt, in der Fabrik von L. Cremieu u. Co. auf *Chateau de Brignon* in Frankreich, in der Fabrik von J. F. Otto in Frankfurt a. O. und neuerdings auch (in der Fabrik von G. Siemssen) zu Battersea bei London. Auch in Texas in Arizona und in Utah (U. S.) findet sich Ozokerit in reichlichster Menge.

Fr. Rossmässler verarbeitete in der oben erwähnten kaukasischen Fabrik den Neft-gil auf folgende Weise: In eisernen Destillirblasen mit bleiernen Schlangen und Kühlfässern wurde das Rohmaterial in der Menge von 750 Kilogrm. auf eine Füllung der fractionirten Destillation unterworfen. Es wurden 68 Proc. Destillat erhalten (8 Proc. Oel und 60 Proc. Paraffinmasse). Das Oel diente zur Darstellung von Photogen. Es war gelb, opalisirte und roch nur sehr wenig und zwar angenehm ätherisch und hatte ein spec. G. von 0,75 bis 0,81. Von jeder Blase wurden die ersten 4 oder 5 Eimer besonders aufbewahrt, um das leichte, fast geruchlose und unter 100° siedende Oel zur Paraffinreinigung zu verwenden. Das bei der ersten Destillation des Rohmaterials erhaltene Paraffin war ein anderes Produkt als das aus dem Braunkohlentheer erhaltene Paraffin, denn es war wachsgelb und erstarrte schon aus den Wänden des Eimers, so lange er noch voll lief. Der grösste Theil des erstarrten rohen Paraffins wurde sogleich in der hydraulischen Presse ausgepresst. Das von den Schleudern und Pressen ablaufende Oel wurde erst noch einmal der fractionirten Destillation unterworfen, um das in demselben enthaltene Paraffin zu trennen, und dann ebenso behandelt, wie oben angegeben ist. Die Presskuchen wurden geschmolzen und mit 5 Proc. Schwefelsäure behandelt, bis die Säure ausgewirkt hatte, was bei 170 bis 180° der Fall war. Die Säure wurde in den Kesseln mit Kalk abgestumpft und das Paraffin auf die Destillationsblase gefüllt und so rasch wie möglich destillirt. Dass auf diese Weise behandelte destillirte Paraffin wurde in der Grösse der Presssäcke der liegenden hydraulischen Pressen entsprechende Tafeln gegossen und abgepresst; die Presskuchen wurden mit 25 Proc. des vorher erwähnten leichten Oeles verschmolzen, wieder gegossen und zum zweiten Male gepresst. Die so erhaltenen, vollständig weissen, durchsichtigen und harten Presskuchen wurden behufs der Entfernung des Geruchs mit Wasserdämpfen behandelt. Das nach dieser Methode aus Ozokerit dargestellte Paraffin war vollständig farb- und geruchlos, halbdurchscheinend, hatte in grossen Tafeln fast metallischen Klang und schmolz bei 63°.

In der Ceresin-Fabrik zu Stockerau bei Wien, bei G. Wagenmann in Wien u. a. stellt man aus dem Ozokerite neben dem durch Destillation gewonnenen Paraffin, einen gereinigten Ozokerit, aber nicht durch Destillation dar, welcher die meisten Eigenschaften des Bienenwachses besitzt und in allen Farben von wachsgelb bis weiss und von einem Schmelzpunkte von 50 bis 80° erzeugt wird.

Paraffin aus Bitumen.

c) Aus dem unter dem Namen Asphalt, Erdpech oder Erdtheer vorkommenden Bitumen stellt man ebenfalls in England Paraffin dar. Schiefrige Gesteinmassen, z. B. Schieferthon, Mergelschiefer mit Bitumen durchdrungen, führen den Namen bituminöser Schiefer.

Das auf der Insel Trinidad, auf der Feuerinsel in *Lake Huron* (U. S.), ferner auf Cuba, in Californien, Nicaragua, in Peru und in Canada vorkommende Bitumen bildet eine ergiebige Quelle für die Darstellung von Paraffin und flüssigen Leuchtstoffen. Der Asphalt von Cuba und der von Trinidad liefert 1,75 Proc. Paraffin. Der in grosser Ausdehnung im Banat und in Ungarn vorkommende bituminöse Schiefer wird in der Stadt Oravicza verarbeitet. Derselbe gibt (nach Wünschmann) durch Schwelen und Destillation des Theeres 5 bis 6 Proc. Paraffin, 49 Proc. Lampenöl und 6 Proc. Schmieröl. Der bituminöse Schiefer des Siebengebirges wurde früher von der Gesellschaft Wiesmann u. Co. zu Beul bei Bonn auf Paraffin verarbeitet.

1) J. 1880. 846; 1881. 995; 1882. 1070; 1884. 1280.

Darstellung des Paraffins durch trockene Destillation.

II. Die Darstellung des Paraffins durch trockne Destillation des Torfes, der Braunkohle, des Blätter- oder Kerosenschiefers, der Bogheadkohle, der bituminösen Schiefer [1]) u. s. w. zerfällt in zwei Hauptarbeiten, nämlich 1) in die Bereitung des Theeres, 2) in die Verarbeitung des Theeres auf Photogen, Solaröl und Paraffin [2]).

Das wichtigste Material zur Darstellung des Paraffins in Deutschland ist die Braunkohle. Jedoch nur wenige Braunkohlensorten eignen sich dazu. Die beste Braunkohle für die Paraffinfabrikation findet sich im Regierungsbezirke Merseburg, in der Nähe der Orte Halle, Bitterfeld, Weissenfels und Zeitz, ausserdem im Königreiche Sachsen bei Borna. Für die Provinz Sachsen ist die Fabrikation von Paraffin und Mineralöl von der grössten Wichtigkeit geworden.

Bereitung des Theeres.

1) Die Bereitung des Theeres gehört zu den wichtigsten und schwierigsten Arbeiten der Paraffin- und Solarölindustrie. Bei vielen auf die Verarbeitung fossiler Brennstoffe auf Leuchtmaterialien beruhenden Unternehmungen, welche Ausgangs der 50er Jahre entstanden und eben so schnell als sie auftauchten, wieder verschwanden, lag die Ursache des Scheiterns lediglich in der unvortheilhaften Theererzeugung.

Die Theerbereitung geht in Theerschwelöfen oder in Retorten — entweder mit oder ohne Anwendung überhitzter Wasserdämpfe — vor sich. Die Gewinnung des Theeres in den Schwelöfen ist die älteste und roheste Methode. Man beabsichtigt dabei durch eine untere brennende Schicht von fossilem Brennstoff, dass die darüber befindlichen Schichten der trocknen Destillation unterworfen werden, wobei sie unter Bildung von Theer und gasförmigen Produkten verkohlen. Der nach unten abfliessende und an den Wandungen der Thonlage, womit der zu schwelende Brennstoff bedeckt ist, sich verdichtende Theer sammelt sich in einer Rinne an und wird dort aufgefangen, während die gasigen Produkte verloren gehen. Obgleich nun die Schwelöfen den Vortheil darbieten, dass der Betrieb continuirlich stattfinden kann, so haben doch die Erfahrungen der beiden letzten Jahrzehnte gezeigt, dass das Theerschwelen der bituminösen Brennstoffe mit grossen Schwierigkeiten verknüpft und zum Zweck der Bereitung eines Theeres als Material zur weitern Verarbeitung auf Paraffin und Photogen unpraktisch ist, selbst wenn man den Schwelofen in Gestalt eines kleinen Schachtofens construirt und mit Ventilatoren zum Aufsaugen der flüchtigen Produkte der trocknen Destillation versieht.

Die Retorten werden jetzt fast ausschliesslich zur Theerbereitung benutzt. Zweckmässig erscheint es, für jede Retorte eine besondere Feuerung anzulegen, besonders dann, wenn man sich einer grossen eisernen Retorte von 3,3 Meter Länge, 90 Centimeter Breite und 45 Centimeter Höhe bedient, welche im Durchschnitte ein flaches Oval bilden, da diese Form dem nachtheiligen Einflusse ungleichmässiger Spannung am besten widersteht. — In neuerer Zeit ist zuerst in Böhmen und später auch anderwärts ein ganz aus Chamotte- oder gut gebrannten Backsteinen construirter, einem flachgewölbten Backofen ähnlicher Ofen mit ziemlich günstigem Erfolge angewendet worden, derselbe kann jedoch, einmal ausser Betrieb gekommen, ohne vorherigen Umbau nicht wieder in Gang gebracht werden, da eine Reparatur nur sehr schwer zu bewirken ist, wenn er auch andererseits den Vortheil einer billigen Anlage bietet. Statt der liegenden Retorten führte Rolle (1867) stehende eiserne Retorten ein, welche neuerdings auch aus Thon hergestellt werden [3]).

Die vollständige Verdichtung der Theerdämpfe ist eine der schwierigsten Aufgaben der Paraffin- und Mineralölfabrikation und die gewöhnlich zur Condensation angewendeten Mittel, wie starke Kühlung, grosse Condensationsflächen, Luft- und Erdkühlung, Einspritzen von kaltem Wasser u. dergl. haben sich im Allgemeinen als ungenügend erwiesen und grosse Verluste an

1) Die grosse Paraffinfabrik von Young in Glasgow (Firma: *Youngs Paraffine Light and Mineral Oil Compagny)* verarbeitet jährlich 233 000 Tonnen bituminösen Schiefer und stellte 1878 daraus dar

Naphta	2 250 Tonnen
Lampenöl	18 000 „
schwere Oele	4 500 „
Rohparaffin	3 090 „
raffinirtes Paraffin . . .	1 970 „
Paraffinkerzen	1 500 „

2) J. 1877. 1038; 1879. 1163; 1881. 995; 1882. 1070 u. 1077; 1884. 1280.

3) Vgl. Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. 1876 S. *351.

Dämpfen nicht zu verhindern vermocht. Häufig wollte man Theerdämpfe condensiren, wie man Alkohol- und Wasserdämpfe verdichtet. Betrachtet man aber einerseits die Destillation von Flüssigkeiten, andererseits die trockene Destillation genauer, so findet man zwischen beiden einen wesentlichen Unterschied, weil im letzteren Falle auch Gase entweichen, welche die Abscheidung der verflüssigbaren Dämpfe erschweren. Zu einer genügenden Verdichtung der Theerdämpfe gehört, dass alle Theilchen derselben mit den Kühlflächen in Berührung kommen, und diese brauchen weder gross zu sein, noch bedürfen sie einer starken Abkühlung, denn bekanntlich ist die latente Wärme der Theerdämpfe eine sehr geringe, und eine mässige Temperaturerniedrigung hinreichend, um sie in flüssigen Zustand überzuführen. Leitungen, bei denen die Dämpfe in gerader, ununterbrochener Richtung fortströmen, sind somit zu vermeiden. Als vortheilhaft hat sich für die Theerschwelereien die Anwendung von E. Körting's Dampfstrahlgebläse erwiesen, wodurch das Gas aus den Schwelcylindern angesaugt und in die zur Condensation vorhandene Leitung gedrückt wird.

Auf die Ausbeute an Theer und dessen Gehalt an Paraffin und Mineralöl ist die Temperatur beim Destilliren von grossem Einflusse, ferner, wie schnell den entstandenen Gasen und Dämpfen der Abzug gestattet wurde.

Eigenschaften des Theeres.

Der Theer, sowie er durch trockne Destillation des Torfes, des Blätterschiefers, der Bogheadkohle und namentlich der Braunkohle gewonnen wird, ist von kaffeebrauner Farbe, besitzt (als Retortentheer) meist eine alkalische, in wenigen Fällen eine saure Reaction und zeichnet sich durch einen durchdringenden und charakteristischen Theergeruch aus. Durch längeres Verweilen an der Luft geht die hellbraune Farbe des Theeres durch Sauerstoffaufnahme in eine dunkelbraune, ja zuweilen fast schwarzbraune über. Bei 9 bis 6^0 erstarrt er häufig durch seinen Paraffingehalt zu einer butterähnlichen Masse. Er hat ein spec. Gewicht von 0,85 bis 0,93. Der mittels überhitzter Wasserdämpfe aus Braunkohlen erhaltene Theer ist nach Ramdohr stets sauer und mit Alkalien vollständig verseifbar. Er erstarrt bereits bei 55 bis 60^0 und kann selbst im Sommer in Form von Tafeln oder Blöcken, ohne zu erweichen, aufbewahrt werden. Sein spec. Gewicht beträgt 0,875.

Die Ausbeute an Theer (Retortentheer) betrug aus 100 Th. Rohstoff:

		Theer	Spec. Gewicht	Rohes Paraffin
Blätterschiefer I.	(Siebengebirge)	20	0,880	0,75 Proc.
„	(Hessen)	25	0,880	1,0 „
Braunkohlen	(Provinz Sachsen)	7	0,910	0,50 „
„	„	10	0,920	0,75 „
„	„	6	0,915	0,50 „
„	„	5	0,910	0,25 „
„	(Böhmen)	11	0,860	— „
„	(Westerwald)	5,5	0,910	— „
„	„	3,5	0,910	— „
„	(Nassau)	4	0,910	— „
„	„	3	0,910	— „
„	(Frankfurt)	9	0,890	— „
Lignit	(Schlesien)	3	0,890	0,25 „
Liasschiefer	(Vendée)	14	0,870	1,0 „
„	(Westfalen)	5	0,920	0,05 „
Posidonienschiefer	(Württemberg)	9,63	0,975	0,124 „
Torf	(Neumark)	5	0,910	0,33 „
„	(Hannover)	9	0,920	0,33 „
„	(Erzgebirge)	5,7	0,902	0,35 „
„	„	5,3	0,905	0,40 „
„	(Russland)	5,86	—	— „
„	„	7,00	—	— „
Boghead-Kohle	(Schottland)	38	0,860	1,0—1,4 „
Cannel-Kohle	„	—	—	1,0—1,3 „
Peltonmain-Kohle	„	—	—	1,0 „
Grove-Kohle	„	9	0,910	1,0—1,25 „

Folgende Tabelle (S. 974) gibt einen Ueberblick über die deutsche Paraffinindustrie.

Verzeichniss der Theerschweelereien der Provinz Sachsen und deren Betrieb im Jahre 1884.

Firma resp. Besitzer	Lage der Schweelerei	Anzahl der Retorten liegend	Anzahl der Retorten stehend	Verbrauchte Kohle zum Feuern Hekt.	Verbrauchte Kohle zur Verschweelung Hekt.	Producirter Theer Kilogrm.	Erbaut im Jahre
A. Riebeck'sche Montanwerke, Actien-Gesellschaft in Halle	Reussen	—	89	619 200	1 154 850	6 210 000	1863/80
	Döbris	—	12	89 295	140 780	520 000	1879
	Theissen	—	14	73 310	119 160	485 000	1877
	Gaumnitz	—	66	464 680	843 330	3 900 000	1878/81
	Tackau	—	44	265 640	493 220	1 990 000	1882/83
	Wildschütz	—	46	276 140	509 410	1 960 000	1877/78
	Runthal	—	23	137 390	183 083	750 000	1870/71
	Gosserau	—	22	157 700	235 240	950 000	1879/80
	Webau	—	92	424 430	846 889	4 260 000	1870/82
	Teutschenthal	—	36	165 290	307 100	1 430 000	1873/74
	Oberröblingen	—	88	423 780	752 740	2 820 000	1875/82
	Oberröblingen	—	11	24 990	36 840	140 000	1873
Sächsisch-Thüringische-Actien-Gesellschaft für Braunkohlen-Verwerthung in Halle	Gerstewitz	—	51	426 015	620 080	3 472 550	1856
	Aupitz	—	16	167 045	232 625	1 312 800	1880
	Taucha	—	28	220 176	314 985	1 593 000	1871
	Teuchern	—	24	183 145	201 560	1 151 700	1868
	Schortau	—	26	249 733	255 234	1 220 250	1871
Werschen-Weissenfelser-Braunkohlen-Actien-Gesellschaft in Weissenfels	Köpsen	40	28	511 933	629 254	3 553 500	1858/84
	Wählitz	—	8				
	Gerstewitz	74	—				
	Keutschen	—	24				
Waldauer-Braunkohlen-Industrie-Actien-Ges. in Zeitz	Waldau	—	43	244 480	310 720	1 238 505	1871/73
	Stolzenhain	—	12	77 811	87 710	347 270	1871/72
	Waldau	—	20	131 746	179 616	736 580	1883/84
Zeitzer Paraffin- und Solaröl-Fabrik in Halle	Aue	—	46	225 038	308 211	1 300 820	1862
	Bröditz	—	26	116 501	173 867	970 325	1872
	Bröditz	—	24	109 118	151 921	701 275	1872
	Unterwerschen	—	22	77 610	110 840	550 835	1863/79
Vereinigte Sächsisch-Thüringische Paraffin- und Solaröl-Fabriken in Halle	Döllnitz	23	—	25 490	18 440	159 870	1864
	Reussen	—	10	89 645	117 575	535 641	1879/80
	Wansleben	—	52	289 785	576 250	2 330 971	1877/83
	Wansleben	56	—	84 149	80 804	335 654	1864/72
Dörstewitz-Rattmannsdorfer Braunkohlen-Ind.-Ges. i. Halle	Dörstewitz	—	34	379 738	357 330	1 679 368	1869/79
	Rattmannsdorf	—	24				
E. Koch u. Co.	Schelkau	—	12	105 000	165 000	950 000	1875
	Weickelsdorf	—	7	60 000	70 000	300 000	1871
Heinrich Otto Schmidt in Zeitz	Unterwerschen	—	26	206 240	208 760	1 083 560	1869/70
	Lagnitz	—	10	102 374	113 300	520 935	1882/83
Billing u. Co. in Halle	Langenbogen	—	38	236 564	313 677	1 843 527	1877/83
R. Herrmann in Zeitz	Näthern	—	12	68 490	112 884	402 060	1871
Consolidirte Hallesche Pfännersch. in Halle	Cöchstedt	48	—	67 600	66 200	325 900	1872
Georg Zimmermann in Neukirchen	Rattmannsdorf	—	6	39 135	61 335	261 370	1871
F. A. Köttnitz in Teuchern	Teuchern	—	16	63 877	82 186	456 082	1866
Gewerkschaft Grube Laura	Oberröblingen	—	12	6 600	7 580	395 500	1872/76
Hugo Carlson in Wildschütz	Wildschütz	—	12	25 200	71 400	255 000	1884
Grube Concordia in Nachterstedt	Nachterstedt	—	16	68 220	116 375	506 950	1884
Klotz, Günther u. Kops i. Merseburg	Wansleben	—	24	116 232	147 299	735 362	
	Summa:	241	1252	7 896 535	11 885 660	56 642 160	

Verzeichniss der Mineralöl- und Paraffin-Fabriken der Provinz Sachsen und deren Betrieb im Jahre 1884.

Firma der Fabrik	Ort	Verarbeiteter Theer Kilogrm.	Zur Aufarbeitung verbrauchte Kohle Hekt.	Wie viel selbst producirt Kilogrm.	Wie viel angekauft Kilogrm.	Anzahl der beschäftigten Arbeiter	Davon sind verheirathet	Davon sind unverheirathet	Summa der beschäftigten Arbeiter incl. Familienglieder	Ungefähres Anlagekapital Mark	Ob 1884 im Betriebe und wie lange	Erbaut im Jahre
A. Riebeck'sche Montanwerke, Actien-Gesellsch. in Halle	Webau	13 317 900	530 906	13 284 300	33 600	514	265	249	1574	450 000	das ganze Jahr	1861
	Reussen	7 235 500	115 122	7 235 500	—	58	30	28	178	105 000	"	1882
	Oberröblingen	5 150 200	92 851	4 273 400	876 800	54	30	24	174	125 000	"	1879
Sächsisch-Thür.-Actien-Gesellschaft für Braunkohlenverwerth. in Halle	Gerstewitz	6 378 350	406 279	6 378 350	—	154	116	38	476	760 000	"	1856
	Teuchern	2 478 050	144 745	2 371 950	106 100	55	40	15	224	500 000	"	1865
Werschen-Weissenfelser-Braunkohlen-Actien-Gesellschaft in Weissenfels	Köpsen	4 524 425	207 829	3 553 500	970 925	136	100	36	425	500 000	"	1858
Vereinigte Sächs.-Thüring.-Paraffin- und Solaröl-Fabriken in Halle	Döllnitz	3 993 559	222 555	2 453 440	1 540 119	65	52	13	208	750 000	"	1856
Zeitzer Paraffin- u. Solaröl-Fabriken in Halle	Aue bei Zeitz	3 562 927	301 641	3 523 255	39 672	96	76	20	324	750 000	"	1864
Waldauer Braunkohlen-Industrie-Actien-Gesellschaft in Zeitz	Waldau	2 554 670	149 010	2 322 355	232 315	65	52	13	232	600 000	"	1873
Heinrich Otto Schmidt in Zeitz	Zeitz	2 060 573	106 706	1 604 495	456 078	39	30	9	111	250 000	"	1863
Dörstewitz-Rattmannsdorfer Braunkohlen-Industrie-Gesellschaft in Halle	Rattmannsdorf	1 674 277	65 576	1 674 277	—	40	35	5	165	339 000	"	1863/81
Bunge u. Corte in Halle	Oberröblingen	1 321 000	73 300	—	1 321 000	26	21	5	123	300 000	"	1864
Billing, Damm u. Co. in Halle	Halle	1 293 533	38 880	—	1 293 533	17	16	1	60	180 000	"	1867
Hugo Carlson in Wildschütz	Wildschütz	830 895	45 000	255 000	575 895	15	12	3	45	180 000	"	1858
Rehmsdorfer Mineralöl- und Paraffin-Fabrik-Actien-Gesellschaft in Weimar	Rehmsdorf	—	—	—	—	8	8	—	35	500 000	ausser Betr. gew.	1856
	Summa:	56 375 859	2 500 400	48 929 822	7 446 037	1342	883	459	4354	6 289 000		

Verarbeitung des Theeres.

2) Die Verarbeitung des Theeres beginnt mit der Entwässerung desselben. Zu dem Ende wird der Theer in die Entwässerungsapparate (Decantirständer) gepumpt. Diese Apparate bestehen aus grossen Kästen von Kesselblech und sind in einem Abstande von 10 Centimeter mit gleichen Mänteln umgeben. In dem Zwischenraume befindet sich Wasser, welches durch Dämpfe 10 Stunden lang auf einer Temperatur von 60 bis 80° gehalten wird. Nach dieser Zeit hat sich das Ammoniakwasser, welches ungefähr $^1/_3$ des ganzen Rohtheeres ausmachte, sowie ein grosser Theil der Unreinigkeiten, die aus Kohlenstaub bestehen, von dem Theer abgeschieden. Der Entwässerungskasten ist mit zwei Hähnen versehen, von welchen einer dicht am oberen Boden, der andere 0,3 Meter höher angebracht ist. Mittelst des unteren Hahnes zapft man das Ammoniakwasser ab, mittelst des oberen Hahnes erhält man den entwässerten Theer.

Leichte Theere von geringem specifischen Gewichte lassen sich schnell und in kurzer Zeit entwässern, schwere Theere, deren specifisches Gewicht das des Ammoniakwassers fast erreicht, bereiten begreiflicherweise der Trennung grosse Schwierigkeiten. Auf die Entwässerung des Theeres ist grosse Sorgfalt zu verwenden, indem sonst die Destillation sehr bald durch Uebersteigen des Theeres unterbrochen wird; auch ist dieses Uebersteigen in der Regel die Veranlassung zu Feuersbrünsten in den Paraffin- und Mineralölfabriken.

Destillation des Theeres.

Der entwässerte Theer wird der Destillation unterworfen. Dies geschieht in Destillirblasen, welche gewöhnlich 1000 Kilogrm. fassen. Sie sind meist von Gusseisen. Vor dem zu schnellen Durchbrennen schützt man sich auf die Weise, dass man durch einen, zwischen dem Feuerraum und dem Boden der Blase aus feuerfesten Steinen gemauerten Bogen die Spitzflamme verhindert, den Boden der Blase zu treffen. Ausserdem wendet man vortheilhaft eine aus 2 Theilen bestehende Blase an, deren unterer, den Boden bildender Theil an dem oberen angeschraubt und die Verbindungsstelle mit feuerfestem Thon verstrichen wird. Brennt hier auch der Boden durch, so braucht nur der untere Theil der Blase erneuert zu werden.

Die Destillirblasen sind mit sehr flachen Helmen und weiten Mündungen versehen. Die Dämpfe der verschiedenen Oele haben ein sehr hohes specifisches Gewicht und können deshalb nur mit Mühe zu einer gewissen Höhe erhoben werden; auch ist die geringe Menge latenter Wärme, welche diese Dämpfe besitzen und weshalb sie sich so leicht condensiren und zurückfliessen, eine störende Eigenschaft, weshalb man die Hüte der Destillationsblase mit einem schlechten Wärmeleiter, mit Sand oder Asche, bedecken muss. Ist der Theer gut entwässert, so geht die Destillation ruhig, ohne irgend eine Störung ihren Gang; enthält derselbe jedoch mechanisch eingemengtes Wasser, so findet ein starkes Aufschäumen und Uebersteigen der Theermasse statt. Der Theer beginnt scheinbar schon unter 100° zu sieden, doch ist dies nichts weiter, als ein Entweichen des sehr flüchtigen Schwefelammoniums und der Pyrrholbasen. Die im Anfang entweichenden Gase müssen durch geeignete Vorrichtungen aus dem Destillirhause entfernt werden. Bei 100° beginnt erst die eigentliche Destillation. Im Anfang erhält man noch eine geringe Menge sehr starken Ammoniakwassers nebst leichten Oelen. Nach einer kurzen Zeit liefert die Destillation kein Wasser mehr und das Oel läuft in einem ununterbrochenen starken Strahl in die Vorlage. Der Siedepunkt des Theeres steigt alle 5 bis 10 Minuten; erst nachdem eine grosse Menge Oel abdestillirt ist und die Temperatur 200° überschritten hat, stellt sich der Siedepunkt in etwas fest und man erhält nun eine neue Portion Wasser gleichzeitig mit dem Oel. Dieses Auftreten von Wasser ist nicht das Ergebniss der Zersetzung von Oelen, sondern ist das chemisch-gebundene Wasser des Kreosots, welches bei dieser Temperatur frei wird. Wenn die Wasserentwickelung aufgehört hat, entsteht eine Pause in der Destillation und nur durch verstärktes Feuer kann man dieselbe wieder in Gang bringen. Die Oele, welche nun erhalten werden, erstarren beim Erkalten durch ihren Paraffingehalt und werden für sich aufgefangen. Man kann nun die Destillation bis zur Trockne fortsetzen, wobei man auf den Asphalt Verzicht leisten und die Destillirblase nach der vierten bis fünften Operation von dem Rückstand gereinigt werden muss oder aber man nimmt Proben mit einem kleinen eisernen Löffel und überzeugt sich von der Härte des Asphalts. Hat er die geeignete Härte, so lässt man das Feuer ausziehen, die Blase einige Stunden erkalten und entleert dieselbe durch einen am Boden des Kessels befindlichen Krahnen oder Stopfen. Wird die Destillation bis zur Trockne getrieben, so erhält man zuletzt wieder Wasser, welches durch Zersetzung, bez. Oxydation entstanden ist.

Eine Blase von 500 Liter Inhalt braucht 12 bis 14 Stunden Destillationszeit bis zur Trockne und 8 bis 10 Stunden, wenn man den Asphalt gewinnen soll. Zwischen den Blasen und den Condensationsgefässen ist eine massive Wand gezogen, durch welche die Helme der Blasen hindurchgehen. Die Condensationsapparate sind Bleischlangen, die sich in grossen Holzfässern befinden, in welch' letztern kaltes Wasser fliesst. Wenn das Paraffin anfängt überzugehen, hemmt man den Zufluss des kalten Wassers und lässt das Kühlwasser warm werden, damit das Paraffin die Schlange nicht verstopft.

Behandlung der Destillationsprodukte.

Das Gemenge der Destillationsprodukte kommt nun in grosse, geschlossene Cylinder von Gusseisen und wird mit Aetznatronlauge in der Weise behandelt, dass die Lauge in innige Berührung mit den Oelen kommt. Es hat diese Behandlung den Zweck, die sauren Stoffe, z. B. welche der homologen Phenolgruppe angehören (die man in den Fabriken kurzweg als Kreosot bezeichnet) und die sauren holzessigartigen Stoffe, die den Oelen den unangenehmen Geruch und die dunkle Farbe geben, an Natron zu binden.

Ist der Zweck erreicht, so wird die Mischung in einen eisernen Kasten abgelassen, in dem sich das Kreosot-Natron (Natriumcarbolat) und die übrigen Verbindungen des Natrons absetzen. Dieselben werden abgelassen und das Oel so lange mit Wasser gewaschen, bis es nicht mehr alkalische Reaction zeigt. Dann kommt das Oel wieder in einen dem früheren gleichen Cylinder von Gusseisen und wird hier in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt, wie früher mit Natron. Die Schwefelsäure hat den Zweck, alle basischen Stoffe, welche zum Theil auch den rohen Oelen den unangenehmen Geruch und Farbe verleihen, zu binden. Das Mischen der Schwefelsäure mit den zu reinigenden Produkten erfolgt zweckmässig mit gepresster Luft. Die Zeit der Einwirkung der Schwefelsäure, von welcher Concentration man dieselbe anzuwenden hat, und wie viel, ferner, ob man die Oele während der Einwirkung erwärmen muss oder nicht, hängt wieder ganz von der Natur der Rohöle ab. Mitunter sind 5 Proc. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,70 und die Einwirkung einer Minute genügend, mitunter braucht man 25 Proc. Schwefelsäure und muss 3 Stunden einwirken lassen. Diese Behandlung ist sowohl auf die Qualität wie Quantität der Ausbeute an reinen Oelen von grossem Einfluss. Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure bilden sich immer grosse Mengen von Schwefligsäure, womit ein Schwererwerden der Oele verbunden ist, denn indem sich einerseits Schwefligsäure, andererseits Wasser bildet, geben zur Bildung des letztern gerade die leichtesten Produkte, in diesem Falle also die zersetzbarsten, den Wasserstoff her, und werden dadurch in kohlenstoffreichere, also schwerere Produkte umgewandelt. Ist die Einwirkung der Schwefelsäure beendet, so wird das Gemisch aus dem Mischgefäss wieder in eiserne Kasten abgelassen, und, wenn sich die sauren Verbindungen abgeschieden haben, letztere abgezogen, die Oele mit vielem Wasser und zuletzt mit einer sehr schwachen Natronlauge gewaschen, und dann dieselben auf die grossen Blasen zur Rectifikation gebracht. Die früher erhaltene Lösung von Kreosot-Natron wird mit der schwefelsauren Lösung neutralisirt, wodurch einerseits rohe Carbolsäure (Kreosot) gewonnen wird, die entweder zum Desinficiren oder zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen, oder zur Darstellung gewisser Theerfarben Anwendung findet, andererseits aber Natriumsulfat, das an Sodafabriken abgegeben wird. Neuerdings wird das Kreosot-Natron auch auf Leuchtgas (Kreosotgas) verarbeitet, wobei natronhaltige Koks zurückbleiben, aus denen durch Auslaugen fast alles Natron wieder erhalten werden kann.

Rectifikation der Oele.

Bei der Rectifikation der Theeröle wird genau so verfahren, wie bei der Destillation des Theers. Die übergehenden Oele werden nach ihrem specifischen Gewicht in Photogen und Solaröl getrennt oder bis zum spec. Gew. von 0,833 gemischt als deutsches Petroleum oder Solaröl in den Handel gebracht. Wenn die überdestillirten Oele anfangen, in der Kälte zu erstarren, oder ein spec. Gew. von 0,88 bis 0,90 haben, werden sie gesondert aufgefangen, und diese bis zu Ende übergehende Masse zur Krystallisation des Paraffins in einen Keller gestellt. Die hierzu verwendeten Gefässe sind entweder grosse viereckige eiserne Kasten, die unten einen Abzugshahn haben, oder nach unten spitz zulaufende, 1,6 bis 2 Meter hohe, oben 1 Meter breite Gefässe von Eisenblech oder Holz, die unten eine mit einem Holzstopfen zu verschliessende Oeffnung haben. Nach beendigter Krystallisation, also nach ungefähr 2 bis 4 Wochen, wird das flüssig gebliebene dicke Oel langsam abgezogen, während die glänzenden Krystallblättchen von Paraffin im Gefäss zurückbleiben. Dieses dicke Oel wird nun aufgehoben und der Winterkälte ausgesetzt, wobei noch grosse Mengen fester Kohlenwasserstoffe herauskrystallisiren, die zwar nicht Paraffin sind, aber doch in Stearinfabriken sehr gute Verwendung finden und daher an diese mit Vortheil abgesetzt werden. — Das von dieser zweiten Krystallisation zurückbleibende Oel findet verschiedene Anwendung. Hat es ein mässig niedriges spec. Gewicht, so wird es einer Destillation unterworfen und gibt

dabei Solaröl, hat es jedoch ein höheres Gewicht, z. B. von 0,925 bis 0,940, so gibt es bei der Destillation kein Solaröl mehr, sondern dieses dicke Oel (Paraffinöl) kommt als Maschinen- oder Wagenschmiere oder als Material zur Bereitung von Leuchtgas in den Handel. Je nach der Natur der angewandten Rohstoffe erhält man mehr oder weniger dieser dicken Paraffinöle. Die unter dem Namen belgische Wagenschmiere in den Handel kommende Masse ist aus diesen Oelen dargestellt.

Reinigen des Rohparaffins.

Die erhaltenen Krystalle von Rohparaffin werden nun in England zur weiteren Reinigung an besondere Fabriken abgegeben, während in Deutschland sich jede Fabrik ihr Paraffin selbst reinigt, ja meistentheils auch selbst Kerzen daraus fertigt.

In den deutschen Fabriken wird das Rohprodukt, die sogenannte Paraffinbutter, insofern auf verschiedene Weise behandelt, als einige Fabrikanten dieselbe ohne Weiteres in einen kühlen Raum zur Krystallisation bringen, andere aber dieselbe zunächst mit Aetzlauge und Schwefelsäure behandeln und sie dann erst nochmals destilliren oder auch mit Umgehung dieser letzteren Behandlung zur Krystallisation der Ruhe überlassen. Das erstere Verfahren möchte zwar einfacher und minder kostspielig erscheinen, es hat aber zunächst den Nachtheil, dass dem Paraffin ein grosser Theil seines Lösungsmittels, des schweren Oeles, gelassen wird, in Folge dessen das Auskrystallisiren des Paraffins in geringerem Maasse erfolgt; bei einer Verwendung des von dem Paraffin getrennten Oeles muss natürlich eine Reinigung desselben ebenfalls erfolgen, sodass also diese Behandlung keineswegs erspart, sondern nur verschoben wird, und da endlich die aus gereinigter Paraffinbutter erhaltenen Paraffinkrystalle weit reiner, weisser und fast geruchfrei sind, so muss die Unterlassung der Reinigung der Paraffinbutter als unpraktisch jedenfalls verworfen werden. Bei der Behandlung der Paraffinbutter mit Natronlauge nimmt diese letztere alle sauren Bestandtheile der ersteren (die Phenole und das Kreosot) und andere in sich auf. Die nach dem Absetzenlassen und Trennung der Lauge von der Paraffinbutter folgende Behandlung derselben mit Schwefelsäure, wozu nach Umständen 6 bis 10 Proc. Säure erfordert werden, entfernt die alkalischen und harzigen Bestandtheile und bedingt dadurch eine Volumenverminderung um nahezu 5 Proc., sodass man nach Anwendung dieser chemischen Mittel eine weit concentrirtere Lösung von Paraffin vor sich hat, welche bei der Krystallisation auch jedenfalls mehr Paraffin ausscheiden lässt. Die so behandelte Paraffinbutter wird nun in kühle Räume zur Krystallisation hingestellt und ihr dazu mindestens 3 bis 4 Wochen Zeit gelassen, worauf die entstandenen Krystalle von dem schweren Oele durch einfache Filtration, Absaugung, Schleuder oder eine andere Vorrichtung getrennt werden. In neuerer Zeit findet fast allgemein die mit Hochdruck arbeitende Filterpresse zur Trennung des Festen vom Oele Anwendung. Die erhaltenen Krystalle werden zusammengeschmolzen und in Kuchen ausgegossen, welche das Rohparaffin darstellen; die Oele aber werden durch Destillation über freiem Feuer in Solaröl und Paraffinbutter getrennt. Das Rohparaffin wird in allen Fällen zunächst durch Pressung von dem grössten Theile des noch anhaftenden Oeles befreit, wozu man sich hydraulischer Pressen bedient. Die Presskuchen werden dann bei 180° mit 10 Proc. Schwefelsäure gemischt, nach 2 Stunden wird das Paraffin von der Säure abgelassen, gewaschen, in Kuchen gegossen und in einer hydraulischen Presse abermals gepresst; die Presskuchen werden nach dem Schmelzen mit einer Sodalösung gewaschen. Da der Zweck der Schwefelsäurebehandlung des Paraffins der ist, die letzten Theile des schweren Oeles zu entfernen, welche dem Paraffin gewissermaassen als Mutterlauge noch anhängen, so lag wohl die Idee nahe, diesen Zweck durch eine Art Waschung mit Stoffen zu erreichen zu suchen, welche in keinem Falle zerstörend auf das Paraffin zu wirken vermöchten. Als besonders dazu geeignet zeigten sich das Benzol und überhaupt alle leichten weissen Theeröle, das Erdöl und der Schwefelkohlenstoff, und man verfährt damit folgendermaassen: Das Rohparaffin wird zunächst einer starken, warmen Pressung unterworfen und die Presskuchen dann mit 5 bis 6 Proc. von einer der obigen Flüssigkeiten zusammengeschmolzen und abermals in Kuchen ausgegossen. Jetzt presst man abermals und wiederholt im Nothfalle die ganze Operation noch einmal. Das Paraffin ist jetzt völlig rein und weiss, der noch anhaftende Geruch des Lösungsmittels aber muss durch Einleiten gespannten Wasserdampfes verflüchtigt werden. Das abgeblasene Paraffin wird filtrirt und in Tafeln von 3 bis 5 Centimeter Dicke gegossen. — Der Schwefelkohlenstoff, von Alcan (1858) zuerst zum Reinigen des Paraffins vorgeschlagen, wird auf folgende Weise angewendet: Man schmilzt das Paraffin bei möglichst niedriger Temperatur, mischt dann 14 bis 15 Proc. Schwefelkohlenstoff hinzu, lässt erkalten und presst das erhaltene Gemisch stark aus; meist ist es nothwendig, den Process 2 bis 3mal zu wiederholen. Die ausgepressten Flüssigkeiten unterwirft man der Destillation, um den Schwefelkohlenstoff daraus abzusondern. Das mittels Schwefelkohlenstoff gebleichte Paraffin wird geschmolzen, einige Zeit in geschmolzenem Zustande erhalten und dann mit Knochenkohle behandelt, um es vollkommen rein zu erzielen.

Hübner's Verfahren der Paraffingewinnung.

Ein neues Verfahren der Paraffingewinnung ist von B. Hübner (in Rehmsdorf bei Zeitz) angegeben. Verschiedene Erscheinungen deuten darauf hin, dass die Destillation insofern einen nachtheiligen Einfluss auf die festen Kohlenwasserstoffe ausübt, als ein sehr grosser Theil davon bei hohen Destillationstemperaturen in weniger werthvolle, flüssige Kohlenwasserstoffe, ein anderer in zwar wiederum feste zerfällt, die aber einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als diejenigen, aus welchen sie entstanden, und deshalb gleichfalls von geringerem Werthe sind. Um diese Umbildungen und Zersetzungen wenigstens theilweise zu vermeiden, hat nun Hübner anstatt der aus dem Theer ausgeschiedenen Paraffinmassen diesen selbst einer geeigneten Behandlung mit Schwefelsäure und nach Trennung von der letzteren einer Destillation über einige Procente gelöschten Aetzkalkes unterworfen, die dabei gewonnene Paraffinmasse zur Krystallisation bei Seite gesetzt, die von dem Oel getrennten Paraffinkrystalle aber durch Pressungen mit weissem Braunkohlentheer sofort gereinigt. Bei diesem Verfahren werden also eine Destillation und die damit verbundenen Zersetzungen vermieden; die Folgen davon sind: grössere Ausbeute an Paraffin und Gewinnung eines bedeutend härteren Paraffins, als nach dem erstgedachten Verfahren.

Neben dem Paraffin und gleichzeitig mit diesem werden aus dem Braunkohlentheer Mineralöle gewonnen, die hauptsächlich als Material zur Beleuchtung dienen. Das wichtigste und werthvollste Ergebniss desselben waren früher die letzteren. In neuerer Zeit sind dieselben durch die überaus massenhafte Gewinnung und Verwendung der zu gleichem Zweck benutzten natürlichen Mineralöle, insbesondere des amerikanischen Petroleums, derart entwerthet worden, dass die Industrie, die sich mit ihrer Herstellung beschäftigt, in empfindlichster Weise davon berührt wird (vgl. S. 982).

Ausbeute an Paraffin.

Ueber die Ausbeute an Paraffin, Mineral- und Schmieröl aus den verschiedenen Sorten von Theer und den verschiedenen Rohstoffen mögen folgende Angaben genügen:

Torf. In der Fabrik in Bernuthsfelde bei Aurich erhält man aus dem dortigen recht guten Torf 6 bis 8 Proc. Theer und aus dem Theer 20 Proc. Solaröl von 0,830 spec. Gewicht und 0,75 Proc. Paraffin. Torftheer gibt 0,4 bis 8 Proc. Paraffin.

Braunkohle. In den Fabriken der Weissenfelser Braunkohlenreviere (S. 975) geben 100 Th. Theer 8 bis 10 Th. hartes Paraffin für Kerzenguss, 8 bis 10 Th. weiches Paraffin, welches an Stearinkerzenfabriken zur Verdünnung der Stearinsäure abgegeben wird, 20 Th. Photogen und 23 Th. Solaröl.

Man erhielt aus 100 Th. Braunkohlentheer:

Braunkohle von	Mineralöl von 0,820 spec. Gewicht	Schmieröl von 0,860 spec. Gewicht	Paraffin	
Aschersleben . . .	33,50	40,00	3,3	Untersucht von H. Vohl.
Frankenhausen . . .	33,41	40,06	6,7	
Münden	17,50	26,21	5,0	
Oldisleben	17,72	26,60	4,4	
Cassel	16,42	27,14	4,2	
der Rhön (Bayern) . .	10,62	19,37	1,2	
Tilleda	16,66	18,05	4,4	
Stockheim bei Düren .	17,50	26,63	3,2	
Bensberg bei Cöln . .	16,36	19,53	3,4	
Tscheitsch in Mähren .	9,04	28,86	3,2	von C. Müller.
Eger in Böhmen . .	9,14	54,00	5,2	
Herwitz in Böhmen .	22,00	48,32	5,2	
Schöbritz in Böhmen .	21,68	46,33	4,3	

Aus Dampftheer (aus Braunkohlen) erhielt Ramdohr (1869) im Durchschnitt:

22 bis 24 Proc. Paraffin, davon { 15 Proc. bei 56 bis 58° schmelzend; 7 bis 9 „ „ 38 bis 47° „ }

36 bis 38 „ Mineralöle.

Bei vorsichtiger Behandlung soll der Dampftheer 28 bis 30 Proc. Paraffin liefern können.

Die Angaben über die Ausbeute aus Cannelkohle und Bogheadkohle gehen weit auseinander. Aus 100 Th. Theer aus Blätterschiefer wurden erhalten:

	Mineralöl	Schmieröl	Paraffin
Englischer Blätterschiefer	24,28	40,00	0,12
Blätterschiefer von Romerickberge . .	25,68	43,00	0,11
„ aus Westphalen . . .	27,50	13,67	1,11
„ von Oedingen am Rhein .	18,33	38,33	5,00

100 Th. galizisches Erdwachs geben nach Müller in Aussig (1867) 24 Proc. Paraffin und 40 Proc. Leuchtöl.

Eigenschaften des Paraffins.

Das Paraffin im gereinigten Zustande ist eine weisse, wachsähnliche, geruch- und geschmacklose, im geringen Grade fettig anzufühlende Substanz von 0,869 bis 0,943 spec. Gew. [1]), härter als Talg, aber weicher als Wachs. Seine specifische Wärme = 0,683. Bei Luftzutritt tagelang erhitzt, nimmt es unter Sauerstoffaufnahme eine braune Farbe an. Je nach seinem Ursprunge besitzt das Paraffin sehr abweichende Eigenschaften. Paraffin aus Bogheadkohle ist einerseits nach dem Schmelzen sehr krystallinisch und schmilzt bei 45°, andererseits körnig wie gebleichtes Wachs und von 52° Schmelzpunkte (obgleich auch der Schmelzpunkt 80° beobachtet worden ist). Das Paraffin aus Rangoontheer schmilzt bei 61°, das aus Torf bei 47°. Der Schmelzpunkt der aus sächsischer Braunkohle gewonnenen Paraffinsorten liegt bei Theer-Paraffin bei 56°, bei Oel-Paraffin bei 43°; der des Paraffins aus galizischem Erdwachs bei 60°, doch besitzt ein Theil davon einen niedrigen Schmelzpunkt, der zuweilen bis auf 45° herabsinkt. Das aus Ozokerit dargestellte Paraffin schmilzt (nach E. Sauerlandt) bei 56 bis 82° [2]). Es scheint dass keineswegs der früheren Annahme zufolge alle Paraffinsorten Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Formel (C_nH_{2n}) seien, sondern dass das Paraffin (gleichviel ob aus Braunkohle, Torf, Ozokerit oder Petroleum gewonnen) ein Gemisch ist von mit dem Sumpfgas oder Methan homologen Kohlenwasserstoffen (von der Formel C_nH_{2n+2}, von denen das Sumpfgas CH_4 das erste Glied und die Heptane, Octane, Nonane u. s. w. Bestandtheile des Petroleums bilden) und zwar von den Gliedern der Reihe, die mehr als 16 Kohlenstoffatome enthalten. Die weicheren Paraffine sind zusammengesetzt nach der Formel $C_{18}H_{40}$ und $C_{20}H_{42}$; die härteren nach der Formel $C_{21}H_{44}$ und $C_{22}H_{46}$. (L. Grotowsky (J. 1878. 1191) fand in Paraffin aus sächsischer Braunkohle 3,4 Proc. Sauerstoff und berechnete aus seinen Analysen die Formel $C_{32}H_{33}O$.) Das Paraffin ist unlöslich im Wasser, löst sich dagegen in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Olivenöl, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; 100 Th. siedenden Alkohols lösen nur 3 Th. Paraffin. Es siedet über 300° und destillirt unverändert über. Säuren und Alkalien greifen das Paraffin bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, Chlor gleichfalls nicht; wirkt aber Chlorgas längere Zeit auf durch Erwärmen flüssig gemachtes Paraffin ein, so bilden sich gechlorte Produkte unter Entwickelung von Salzsäure. Mit Brom erwärmt, entwickelt das Paraffin reichlich Bromwasserstoffsäure, mit Schwefel erhitzt, Schwefelwasserstoff. Mit Wachs-, Stearin- und Palmitinsäure, so wie mit Harz kann das Paraffin in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden.

1) M. Albrecht (in Aussig a/E.) (1875) fand für die verschiedenen Paraffine folgende spec. Gewichte:

	Schmelzpunkt	Spec. Gewicht
Paraffin	38°	0,869 bis 0,872
„	43°	0,882 bis 0,883
„	46°	0,883 bis 0,887
„	47°	0,893 bis 0,900
„	51°	0,908
„	56°	0,910 bis 0,912

2) Ozokerit von Kaspissee hatte einen Schmelzpunkt von 90°.

Die Hauptanwendung des Paraffins ist bekanntlich die zu Paraffinkerzen, (S. 913). Ausserdem ist es vorgeschlagen worden als Schmiermittel, zum Conserviren von Holz, zum Dichten der Wein- und Bierfässer, zum Verhüten des Schäumens und Uebersteigens beim Verkochen des Zuckersaftes in den Vacuumpfannen, zum Conserviren von Fleisch, zum Einfetten des Leders, zum Wasserdichtmachen von Geweben, zum Satiniren und Poliren der Glanzpapiere, zum Ersatz des Wachses bei der Bereitung des Wachspapieres und der Stearinsäure zum Tränken von Gypsgegenständen, zum Tränken der Zündhölzer[1]), in der Spielwaarenfabrikation bei Herstellung der Puppenköpfe, bez. des wachsartigen Ueberzuges derselben, in der Herstellung der Patronen; zum Imprägniren von hölzernen Gährbottichen in der Brauerei und Brennerei u. s. w. Die Fabrikation von Mineralwachs (Ceresin, Cerosin, Ozo-Cerotin) und von Vaseline nimmt ebenfalls grosse Mengen von Paraffin in Anspruch.

Solaröl. Fabrikation des Solaröles. Bei der trockenen Destillation der Bogheadkohle, des Blätter- oder Kerosenschiefers, der Braunkohle und des Torfes bildet sich, wie in den vorhergehenden Abschnitten erörtert worden ist, Theer. Die erste und ernstliche Untersuchung des Braunkohlentheeres ist die von Reichenbach, welche zur Entdeckung des Paraffins und des steten Begleiters desselben im Theer, des Eupion, einer sehr dünnen und leichten Flüssigkeit, die sich leicht entzünden lässt und mit leuchtender Flamme brennt, führte. Der Siedepunkt des Eupions schwankte von 47 bis 169°. Es ist einleuchtend, dass eine Flüssigkeit von so veränderlichem Siedepunkt nur ein Gemenge sein kann.

Einer rectificirenden Destillation unterworfen, liefert der Theer das Theeröl, welches durch weitere Rectifikation in den festen Leuchtstoff, das Paraffin, und in die flüssigen, ölähnlichen Stoffe zerlegt werden kann, welche, nachdem die sauren und schweren Bestandtheile, die Carbol- oder Phenylsäure abgeschieden worden, als Gemenge unter den Benennungen Photogen, Mineralöl, Hydrocarbür, Ligroïn, Solaröl, Paraffinöl (worunter man in England das aus der Bogheadkohle gewonnene Brennöl versteht) und dergl. im Handel vorkommen. Diese Oele sind dem Erdöl nahe verwandt, welches gleich ihnen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Im möglichst reinen Zustande sind sie farblos und besitzen nur einen geringen Geruch.

Die Mineralöle müssen in folgender Weise unterschieden werden. Das Photogen, so wie es in den Fabriken der Provinz Sachsen aus Braunkohle gewonnen wird, besteht aus einem Gemisch von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus der Reihe der Ethane (von der Formel C_nH_{2n+2}) namentlich der Glieder Heptan C_7H_{16} und Benzylwasserstoff $C_{15}H_{32}$, deren Siedepunkte zwischen 100° und 262° liegen; es ist eine klare und sehr dünne Flüssigkeit von charakteristischem und ätherischem Geruche und einem spec. Gew. von 0,80 bis 0,81 und aus verschiedenen Oelen von 0,760 bis 0,865 spec. Gew. zusammengesetzt. Die früher im Handel vorkommenden leichten Photogene von 0,78 spec. Gew. erhalten grossentheils Essenzen von nur 0,720 spec. Gew., welche noch unter 60° zu sieden beginnen und daher ihrer Feuergefährlichkeit wegen längst als Leuchtstoffe beseitigt sind. Die leichtsiedenden Oele aus Braunkohlentheer und Erdöl kommen unter dem Namen Benzin (Benzolin, Naphta, Ligroïne) auf den Markt, um als Fleckwasser, zum Entfetten der Wolle, als Terpentinölersatz, zum Carburiren des Leuchtgases u. s. w. Verwendung zu finden. Das Solaröl, welches die Photogene und die fetten Oele als Leuchtstoffe verdrängt hat, ist ein klares, farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Oel, dessen spec. Gew. 0,825 bis 0,830 (in einzelnen Fällen auch 0,817 bis 0,825) beträgt. Der Siedepunkt ist zwischen 160 und 196°, im Mittel bei 178°. Bei 10° darf es noch kein Paraffin ausscheiden. Die Entzündungstemperatur des Solaröles liegt gewöhnlich erst über 100°. Die fractionirte Destillation scheidet aus dem Solaröl Produkte, deren Entzündungstemperatur unter 70° liegt, nicht ab. Das Solaröl besteht in gleicher Weise wie das Erdöl und das Photogen aus den mittleren Gliedern der Reihe der Ethane. An das Solaröl schliesst sich das von Breitenlohner dargestellte Pyrogen an, welches insofern Beachtung verdient, als es aus den rückständigen Rohölen, aus Carbolsäure, Paraffin und anderen Stoffen bestehend und eine Dichte von 0,895 bis 0,945 zeigend, welche sich in den Theerfabriken zu grossen, fast unverwerthbaren Massen anhäufen, auf einfache, weiter unten zu beschreibende Weise gewonnen wird. Das Pyrogen ist ein licht weingelbes Oel von 0,825 bis 0,845 specifischem Gewichte.

Das Maschinenschmieröl *(lubricating oil)*, welches auch unter dem Namen Vulkanöl u. dgl. aus Nordamerika und Russland kommt, ist ein dickflüssiges Oel von 0,845 bis 0,860

1) Der Verbrauch an Paraffin in der Zündholzindustrie ist ein sehr beträchtlicher, so verbrauchte allein Eine schwedische Fabrik zu Lidköping i. J. 1872 über 7500 Kilogrm. Paraffin.

spec. Gewicht und setzt in der Kälte viel feine Paraffinkrystalle ab. Es bildet sich in den Paraffin- und Solarölfabriken (Paraffinöl) und Petroleumraffinerien in grosser Menge. Das amerikanische Vulkanöl ist kein destillirtes Oel, sondern einfach eine specifisch schwere Sorte von durch Kohle entfärbtem Petroleum, wie es aus der Erde hervorquillt, aus welchem einfach die Naphta abgeblasen worden ist; zuweilen ist es mit einigen Procenten thierischer oder pflanzlicher Fette vermischt.

Fabrikation des Mineralöles. Die Fabrikation des Mineralöles geht, wie bereits gesagt, mit der des Paraffins Hand in Hand. Solaröl gibt in passenden Lampen zwar eine dem Erdöl gleiche Leuchtkraft, es riecht aber unangenehm und veranlasst leicht Russen der Flamme, so dass es als Leuchtmittel dem Erdöle nachsteht (vgl. S. 966).

100 Th. Theer aus Torf lieferten an gereinigten Produkten:

Solaröl von 0,865 spec. Gewicht . .	26,4 Th.
Photogen „ 0,830 „ „ . .	20,7 „
Paraffinmasse	23,3 „
Rohe Carbolsäure (Torfkreosot) . .	11,0 „

100 Th. Theer aus sächsischer Braunkohle liefern durchschnittlich:

Paraffin	10 bis 15 Th.
Photogen	16 „ 27 „
Solaröl	34 „ 38 „
Kreosot	5 „ 10 „
Koks	15 „

Im Deutschen Reiche (hauptsächlich in der Provinz Sachsen) wurden (1880) dargestellt:

Paraffin	8 000 Tonnen
Beleuchtungsöle	7 000 „
schwere Oele zu Mineralölgas und Schmieröl .	50 000 „
Kreosot, Goudron und Asphalt	1 500 „

im Gesammtwerthe von etwa 10 Millionen Mark.

Erdöl.

Allgemeines und Vorkommen. Seit d. J. 1859 ist das Erdöl (Petroleum, Steinöl, Korallenöl) für Beleuchtungszwecke ein Handelsartikel allerersten Ranges geworden, der von Tag zu Tag eine grössere Bedeutung erlangt [1]).

Geschichte. Nach Herodot wurde das Erdöl der Insel Zante, von ihm Pissasphaltum genannt, zum Einbalsamiren der Leichname gebraucht. Plutarch berichtet über den brennenden Erdölsee bei Ekbatana; Plinius und Dioscorides schreiben, dass das Petroleum von Agrigent in Sicilien von den Einwohnern zur Beleuchtung benutzt werde. Die hannoverschen Erdölquellen sind wahrscheinlich schon den ersten Ansiedlern dieser Gegend bekannt gewesen; aus einigen derselben wird seit 500 Jahren das zu Wagenschmiere und Arzneimitteln verwendete Steinöl *(Oleum petrae)* gewonnen. Die kleine Quelle bei Tegernsee ist seit 1430 bekannt. Auch das Vorkommen des Petroleums in Galizien, Rangoon, Baku ist seit Jahrhunderten bekannt[2]); aber erst, nachdem am 27. August 1879 auf den Vorschlag von G. H. Bissel, die unterirdischen Oeladern mittels artesischer Brunnen anzuzapfen, von Drake das erste Bohrloch bei Titusville niedergebracht war, wurde der grosse Werth desselben allgemein erkannt.

1) Vgl.: A. Norman, Petroleum and its Products, London 1864; H. Hirzel, Das Steinöl und seine Produkte, Leipzig 1864; O. Buchner, Die Mineralöle, insbesondere Photogen, Solaröl und Petroleum, Giessen 1864; H. Höfer, Die Petroleumindustrie in Nordamerika, Wien 1877; Chr. Mosler, Die Petroleumindustrie in den Vereinigten Staaten, Berlin 1877; C. A. Martius, Die amerikanische Petroleum-Industrie, Berlin 1877; L. Strippelmann, Die Petroleum-Industrie Oesterreich-Deutschlands, Leipzig 1878/79; P. Schweitzer, A Lecture on Petroleum, its History, Commercial Importance, Uses and Dangers, Missouri State University 1879; Ad. Ott, Das Petroleum, Zürich 1875; J. 1879. 1189; 1880. 848; 1881. 1000; 1882. 1076; 1883. 1253; 1884. 1282.

2) Vgl. Leonhardi: Macquers chymisches Wörterbuch, 2. Th. (Leipzig 1788) S. 193.

Vor mehreren Jahren fand man in der Nähe von Titusville runde, bis 9 Meter tiefe und 2 Meter weite Schächte, welche ausgezimmert und so tief abgesenkt waren, bis sie eine Erdöl führende Kluft erreichten. Dieselben waren meist mit Erde ausgefüllt und mit Humus bedeckt, in welchem sich die Wurzeln sehr alter Bäume ausbreiteten, so dass diese bergmännischen Unternehmungen vor mehr als 500 Jahren im Betriebe gewesen sein mussten. Aehnliche Reste einstiger bergmännischer Thätigkeit findet man in Ohio und Canada[1]). Nach Höfer müssen dieselben einem Volke zugeschrieben werden, welches vor den Indianern jene Gegenden bewohnte, das bereits das Kupfer am oberen See und die Bleierze bei Lexington ausbeutete, bemalte glasirte Geschirre hatte und unter dem der Gebrauch von Bronze zu Waffen und Schmuck bereits allgemein üblich war, welches dann aber wieder vollständig verschwand. Auf einer Karte von 1670 ist in der Nähe des jetzigen Ortes Cuba (N.-Y.) „Fontaine de bitume“ eingeschrieben und auf einer Karte von 1755 ist an der Mündung des jetzigen Oil Creek in den Alleghanyfluss das Wort „Petroleum“ eingezeichnet. Dieses pennsylvanische Erdölvorkommen wird zuerst von Charlevoix in seinem Journale Mai 1721 erwähnt; derselbe berichtet, dass nach Mittheilung des Kapitäns de Joncaire an einem Hauptarme des Ohio, dem Alleghany, eine Quelle sei, welche eine ölartige Substanz führe, die zur Beruhigung von Schmerzen aller Art verwendet werde. Im J. 1750 berichtet dann der Kommandant des Fort Duquesne, jetzt Pittsburg, an General Montcalm über eine Ceremonie der Seneca-Indianer, die jährlich zusammenkämen und das aus dem Boden sickernde Oel als Freudenfeuer anzündeten. Das durch Eintauchen von wollenen Decken oder Abschöpfen mit flachen Löffeln gewonnene Seneca-Oel wurde fast ausschliesslich als Heilmittel für Wunden u. dgl. verwendet und theuer bezahlt. Noch im Anfang dieses Jahrhunderts kostete 1 Liter Erdöl 19 Mark. Der Preis für 1 Liter Oel ging in Pittsburg zwar rasch herunter, so dass er im J. 1843 nur noch 1 Mark betrug; doch wurden immer nur verhältnissmässig geringe Mengen gewonnen, und mehrfache Versuche, das Oel in gewöhnlichen Lampen zu brennen, schlugen fehl.

Am Muskingumflusse wurden im J. 1814 zwei Brunnen zur Gewinnung von Salz gegraben; die Soole gab jedoch wegen des mit austretenden bituminösen Oeles ein völlig unbrauchbares Salz. Ein anderes Bohrloch gab im J. 1829 sogar so viel Oel, dass durch den Brand des ausfliessenden Petroleums umliegende Orte gefährdet wurden. Inzwischen blühte in Deutschland und Oesterreich die Mineralölindustrie auf und auch in Amerika wurde im J. 1850 die erste Theerölfabrik eröffnet; dies führte zur Erfindung besonderer Lampen, wodurch der raschen Einführung des Erdöls als Leuchtstoff der Weg geebnet wurde. Als nun, wie erwähnt, Drake am 27. August 1859 in 22 Meter Tiefe die erste ölführende Kluft eröffnete, die ihm täglich 40 Hektoliter Oel im Werthe von etwa 2200 Mark lieferte, brach das Oelfieber los, welches noch gesteigert wurde, als Funk im Februar 1861 den ersten überfliessenden Brunnen in Pennsylvanien erhielt, der täglich 477 Hektoliter Oel lieferte, und seinen Höhepunkt erreichte, als der „Phillips Well“ sogar täglich 3000 Fass (4770 Hektoliter) gab. Tausende strömten herbei, zahllose Bohrlöcher wurden durch Dampfkraft niedergebracht, in unbeschreiblich kurzer Zeit entstanden ganze Städte, es wurden ungeheure Reichthümer erworben, — aber auch wieder verloren, als in Folge der plötzlich auf 2 000 000 Fässer (1 Fass oder Barrel = 159 Liter) gesteigerten Produktion der Preis für 1 Fass an Ort und Stelle selbst auf 10 Cents herunterging, so dass aus vielen überfliessenden Brunnen das Erdöl in den nächsten Bach oder Fluss abgeleitet wurde. In Folge dieses ungeheuren Preisrückganges nahm die Anwendung des Erdöles rasch zu. Die 38 Mineralölfabriken in den Hafenstädten, von denen 2 Albertit aus Neubraunschweig, die übrigen aber Bogheadkohle aus Schottland verarbeiteten, nahmen nun als Rohmaterial auschliesslich Erdöl und führten bald grosse Mengen dieses neuen Leuchtmaterials unter der Bezeichnung Kerosin, Pitt-Oel (vgl. J. 1862. 675), oder als raffinirtes Petroleum nach Europa aus.

In Folge der gesteigerten Nachfrage hoben sich die Preise und damit auch die eingeschränkte Produktion wieder. Dies traf mit der Entdeckung zusammen, dass die Erdölablagerungen nicht, wie man bis zum J. 1866 geglaubt hatte, an die Richtung der oberirdischen Wasserläufe gebunden sei, sondern sich horizontal unter den Hügeln erstrecke und daher mit dem Bohrer in einer Tiefe erreicht werden müsse, welche um so grösser wäre, je höher die Hügel sich erheben. Es wurden auf diese Weise im J. 1866 die Hügel Bennehoff, Pioneer und Stevenson, im J. 1867 die Hügel Tidioute und Triumph und im folgenden Jahre Pleasantville und Schambury mit Erfolg durchforscht. Alle diese Orte liegen nordöstlich oder nördlich von Franklin und werden unter der Bezeichnung „obere Oelregion“ zusammengefasst; die „untere“, südlich von Franklin gelegene, deren Oelschichten durchweg über 300 Meter tief liegen, wurde erst im Oktober 1865 in Angriff genommen. Erst im J. 1868 wurde hier weitergebohrt, und jetzt gehört

1) H. F. Wrigley: Special report on the petroleum of Pennsylvania, 1874. Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch, 1876 S. 137. Louis Simonin: Souvenirs de mes voyages aux Etat-Unis, Paris 1876.

diese Gegend zu den ölreichsten von Nordamerika. Im J. 1873 hat man im südlichen Theile derselben bei Karns-City die Oelschicht des sogenannten dritten Sandsteins durchstossen und 21 Meter tiefer den vierten erreicht, aus welchem das 468 Meter tiefe Bohrloch täglich 400 Fass Rohöl liefert. Im März desselben Jahres wurde dann der sogenannte Modoc-Distrikt erschlossen.

Im Bezirk Enniskillen (Canada), zwischen dem Erie- und Huron-See gewann Williams bereits im J. 1857 etwas Naphta; nach den Erfolgen Drake's legte er Ende 1859 das erste Bohrloch an und fand durch dasselbe auch bedeutende Mengen Erdöl. Nun wurden zahlreiche 15 bis 40 Meter tiefe Bohrlöcher niedergetrieben, namentlich im Thale des Bear-Creek, so dass schon im J. 1860 etwa 15 000 Tonnen Rohöl gewonnen wurden. Im folgenden Jahre erbohrte Shaw die erste fliessende Quelle, die täglich fast 2000 Fässer oder 300 Tonnen Oel lieferte. Ein 86 Meter tiefes Bohrloch von Black u. Matheson gab sogar einen 7 Meter hohen Strahl und jede Minute 8 Fässer Oel. Allein sowohl diese, als auch die pennsylvanischen Oelquellen versiegten in wenigen, durchschnittlich in 3 Jahren; die genannte ganze obere Oelregion Pennsylvaniens ist denn auch innerhalb 10 Jahren fast vollständig erschöpft worden.

Die beispiellosen Erfolge in Nordamerika lenkten die Aufmerksamkeit auch auf die Erdölvorkommen in Europa, zunächst auf das galizische Petroleum[1]). Die Auffindung des Erdöles, Ropa genannt, scheint hier im 13. Jahrhundert erfolgt zu sein; im J. 1788 wird erwähnt, dass dasselbe in flachen Gruben gesammelt werde. Im J. 1848 brachten jüdische Geschäftsleute schwarzgrüne Ropa zu einem Apotheker in Lemberg, welches die Pharmaceuten Lukasiewicz und Zeh als rohes Bergöl erkannten, destillirten und als Steinöl in den Handel brachten. Es wurde fast ausschliesslich als Heilmittel verwendet; erst im J. 1853 gelang es ihnen, aus dem Rohöl ein zu Beleuchtungszwecken geeignetes Oeldestillat abzuscheiden. A. Schreiner und L. Stiermann in Drohobicz übernahmen nun eine jährliche Lieferung von 10 000 Kilogrm. Rohöl für die Nordbahn, und wurde durch diese Nachfrage die Förderung von Erdöl so vergrössert, dass die Bahn im J. 1859 bereits ihren ganzen Bedarf von etwa 55 000 Kilogrm. aus Galizien beziehen konnte. Die amerikanischen Oelfunde gaben dieser Erdölindustrie erhöhten Aufschwung; noch im J. 1859 gelang es Heindl, das galizische Oel von dem durchdringenden Geruche zu befreien, 1863 errichtete Wagemann in Wien seine Raffinerie, und nun hob sich die Gewinnung von Steinöl und Ozokerit derart, dass sie jetzt 30 000 Tonnen beträgt.

Als im J. 1862 das Erdöl auch in Russland eingeführt wurde, fasste Novosilzoff, in Erinnerung an die Beobachtung von Oelquellen, welche er 20 Jahre früher bei den Feldzügen im Kaukasus gemacht hatte, den Entschluss, diese auszubeuten. Die ersten, mit amerikanischen Ingenieuren und Arbeitern ausgeführten Bohrungen im Taman-Distrikt hatte keinen Erfolg. Im J. 1865 wurde für das Unternehmen der Bohringenieur Kind, dann der Geologe Hugo Hoffmann gewonnen. Am 4. Februar 1866 stiess man auf ein hartes Gestein; bald darauf erfolgten mehrere heftige Explosionen, welche das Bohrgerüst hoch in die Luft schleuderten, dann erschien ein Oelstrahl von anfangs etwa 50 Meter Höhe. Nachdem dann dieses Bohrloch von Kind etwas tiefer gebohrt war, lieferte es täglich über 800 Tonnen oder jährlich für 8 760 000 Rubel Oel. —

Vorkommen. Von den Erdölvorkommen in Deutschland versprechen namentlich die in der Provinz Hannover von Bedeutung zu werden. Aus dem Alluvialsande von Wieze bei Celle wird seit etwa 500 Jahren Erdöl ausgewaschen. Von den vorhandenen 8 Gruben ist nach Meyn[2]) jetzt nur noch eine im Betriebe, und zwar werden aus 40 Kubikmeter Theersand jährlich etwa 100 000 Kilogrm. Rohöl ausgewaschen. Harper[3]), der das hannoversche Erdöl für devonisch hält, schätzt die Menge des hier liegenden Erdöles auf 5 000 000 Tonnen. Auf den Wiesen bei den Dörfern Oedesse und Edemissen sammelt sich in sogenannten Fettlöchern oder Theerkuhlen Erdöl, welches abgeschöpft wird. Die hier seit einigen Jahren eingerichtete Oelgewinnung (Oelheim) ist leider durch „Gründung“ in Misskredit gekommen (vgl. J. 1883. 1251). In der Nähe von Hannover tritt in einem kleinen Brunnen, der im Thon (Senon) steht, etwas dunkles Oel zu Tage, das zu Wagenschmiere verwendet wird. Kaum 1 Kilometer davon liegt der bekannte Asphaltbruch von Limmer, welcher zum oberen Jura gehört. Ausserdem findet sich Asphalt bei Vorwohle im südlichen Hils und Bergtheer bei Verden. Auch die Bohrungen bei Heide in Holstein haben beträchtliche Mengen Erdöl nachgewiesen. Die hier erschlossene, 300 Meter mächtige weisse Kreide enthält 13 Proc. Oel, so dass hier mindestens 15 000 000 Tonnen Petroleum lagern. Es scheint somit die nordwestdeutsche Ebene einen Vorrath von Erdöl zu haben, der dem amerikanischen nicht nachsteht, und welcher volkswirthschaftlich mehr bedeutet als die Goldwäschereien Californiens.

1) Windakiewicz: Das Erdöl und Erdwachs in Galizien (Wien 1875).

2) Tageblatt d. 49. Versammlung deutscher Naturforscher, 1876 S. 37; J. 1862. 668; 1874. 977.

3) Harper: Rapport géologique sur un gisement de pétrole dans le Hanôvre (Bruxelles 1872).

Von sonstigen deutschen Erdölvorkommen sind zu erwähnen das Elsasser bei Hagenau, Lobsann, Bechelbronn und Schwabweiler. Nach Le Bell und Mosler ist hier namentlich der miocene Sand von dem Oel durchdrungen. Man gewinnt in Bechelbronn seit dem J. 1785, in Schwabweiler seit 1841 mittels 68 und 83 Meter tiefer Schächte sowohl das aussickernde dickflüssige Erdöl, als auch den ölhaltigen Sand, der in Schwabweiler abdestillirt wird.

Für Oesterreich ist besonders das galizische Erdöl wichtig[1]).

An den südlichen Abhängen der Karpathen erstreckt sich in Ungarn ein Petroleumzug, der jedoch noch nicht ausgebeutet wird, festgestellt durch Erdöl in Kupfergruben des Grünsteinporphyrs, namentlich aber im Gebiet von Buch, Zemplin, Ungh-Bereg bis in die Marmaros und nach Siebenbürgen und Oesterreichisch-Schlesien. Erdöl ist ferner nachgewiesen in Niederösterreich, Salzburg, Kärnthen, Tirol, Kroatien, Dalmatien, der Militärgrenze.

Rumänien hat Erdöl in der Walachei namentlich in Matitza, Colibasch, Serada, Chiojda, Plojeschti, Valeburga; im J. 1867 wurden 17 000 000 Liter rohes Oel gewonnen, welches namentlich in Braila verarbeitet wird. Ausserdem ist Erdöl bei Mojanestin in der Moldau nachgewiesen.

Griechenland hat auf der Insel Zante bei Keri Erdöl; eine Gesellschaft schöpft jährlich aus einem Brunnen mittels Pumpen etwa 400 Fässer.

Russland hat Erdöl in der Krim, im Kaukasus, namentlich im Gouvernement Baku auf der Insel Apscheron, berühmt durch die heiligen Feuer, Tiflis u. s. w. Erdöl ist ferner nachgewiesen in Sibirien an der Petschora und neuerdings reiche Lager von Chandor im Wolgagouvernement im Ssamaraschen und Ssimbirskschen Gebiete an der Wolga. Die Naphtaquellen von Baku erscheinen unerschöpflich; an manchen Stellen springen im Sommer Oelfontainen von 30 Meter Höhe und fliesst dann die Naphta theilweise unbenutzt ab. Im J. 1874 waren hier 180 Fabriken im Betriebe, von denen die beiden grössten sich zu Surakh Khana bei Balakhana befinden, welche das der Erde entströmende Gas als Brennmaterial benutzen (vgl. J. 1877. 1025; 1882. 1085).

In Asien findet sich ferner Erdöl in Ostindien am Euphrat, bei Doulokee in Persien, in Birma (Rangoon), bei Yenau Gyong (im J. 1875 2000 Hektoliter Oel), auf Java, in China und Japan. Nach den neuesten Berichten soll das Erdöl in 10 Provinzen Japans gefunden werden, zwar seit 1200 Jahren bekannt sein, aber erst seit 10 Jahren benutzt werden. Japan hat jetzt 5 Raffinerien, welche das sehr flüchtige Oel verarbeiten.

In Centralafrika hat Livingstone stark paraffinhaltiges Erdöl entdeckt. Auch in Südaustralien bei Gimarocha und auf Neuseeland soll Petroleum gefunden werden.

Amerika hat Erdöl auf Cuba, Trinidad und Barbados, in Mexiko, Venezuela, Ecuador, Peru, Bolivia, Brasilien und neuerdings reiche Quellen in der argentinischen Provinz Jujuy. Besonders reich an Petroleum ist aber Nordamerika. Die eigentliche Oelregion Pennsylvaniens ist ein schmaler, etwa 100 Kilometer langer Landstrich, der sich SSW = NNO-Richtung zwischen dem Eriesee und Pittsburg hinzieht; von dieser über 8000 Quadratkilometer grossen Fläche sind bis jetzt erst etwa 100 Quadratkilometer produktiv. Zwischen dem Eriesee und Huronsee in der Grafschaft Enniskillen, namentlich in den Bezirken Bothwell, Lambion und Kent, liegt das technisch wichtige Erdölvorkommen Canadas, und zwar auf einer Fläche von etwa 30 Quadratkilometer zusammengedrängt. Die übrigen Fundorte in Canada am Cap Gaspé, in der Georgsbucht u. s. w. sind ohne Bedeutung. In Nord-Ohio, an der Südküste des Eriesees, dem Oelgebiet von Enniskillen gegenüber, liegen die Nachbarcounties Cuyahoga und Lorain, in denen jahrelang wenig ergiebige Erdölbrunnen im Betrieb waren, jetzt aber aufgegeben sind. Auch Süd-Ohio, Westvirginien, Kentucky, Tennessee liefern nur wenig Oel. — Nach neueren Mittheilungen sind auch die Oelbohrungen in Californien von Erfolg gewesen.

Entstehung des Erdöles. Ueber die Bildung des Erdöles gehen die Ansichten noch weit aus einander; stellte man doch, wie Wrigley (Special report, S. 143) berichtet, in Nordamerika sogar allen Ernstes die Vermuthung auf, dass es der Urin von Wallfischen sei, welcher durch unterirdische Kanäle vom Nordpol hier zusammenfliesse. — Nach Berthelot sollen sich im Innern der Erde aus Kohlensäure und Alkalimetallen Acetylüre bilden, die mit Wasserstoff Acetylen (C_2H_2) geben, aus dem Erdöl und theerähnliche Produkte entstehen.

H. Byasson hat durch Erhitzen von Wasser, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in Eisengefässen zur Rothglut flüssige, dem Erdöl ähnliche Kohlenwasserstoffverbindungen bekommen. Da nun Petroleum in der Nähe von Vulkanen auftritt, begleitet von Salz, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, so nimmt er an, dass Meerwasser in Erdspalten eingedrungen sei, verschiedene Stoffe, namentlich Meereskalke mitgerissen und unter dem Einfluss der hohen Temperatur in Berührung mit metallischem Eisen oder auch Schwefeleisen Erdöl gebildet habe. — Auch D. Mendelejeff (J. 1877. 1037) führt aus, dass die Bildung des Erdöles vorsilurisch sein müsse, die Entstehung desselben aus Organismen daher

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 228 S. 536.

unwahrscheinlich sei. Von der Kant-Laplace'schen Hypothese von der Entstehung der Erde ausgehend, nimmt er in der Erde eine Ansammlung von Metallen an. Wenn man nun voraussetzt, dass unter den Metallen Eisen vorwaltet, und die Existenz von Kohlenstoffverbindungen der Metalle zulässt, so wird dadurch nach seiner Ansicht nicht nur die Entstehungsweise des Steinöles, sondern es werden auch alle Eigenthümlichkeiten seines Vorfindens an solchen Orten, wo die Erdschichten in Folge von Gebirgsemporhebungen von der inneren Seite einen Bruch erlitten haben müssen, begreiflich. Durch einen auf diese Weise entstandenen Riss musste das Wasser zu den Kohlenstoffmetallen dringen, bei der hohen Temperatur und Druck auf dieselben einwirken und dabei Metalloxyde und gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden. Die letztern stiegen in Dampfform bis zu denjenigen Erdschichten empor, wo sie sich verdichteten und die lockeren Sandsteine, welche viel ölartige Produkte aufzunehmen fähig sind, durchtränkten.

Dumas, H. Rose und Bunsen nehmen an, dass das Erdöl den Kohlenwasserstoffen des Steinsalzes entstamme. Beim Lösen desselben durch unterirdisches Wasser entwichen dieselben theils gasförmig, theils wurden sie durch hohen Druck verdichtet. — Fötterle glaubt das Erdöl Galiziens aus den sehr bitumenreichen schwarzen Schiefern der eocänen Menilitgebilde herleiten zu müssen, durch welche dasselbe zu Tage tritt, und schreibt der Zersetzung von Schwefelkiesen, sowie äusseren Temperatur- und Witterungsverhältnissen hierbei einen wesentlichen Einfluss zu. — Der sonst weit verbreiteten Ansicht, dass das Erdöl unterirdischen Verkohlungs- oder Verbrennungsvorgängen von Steinkohlenlagern entstamme, trat Reichenbach mit der Angabe entgegen, dass das beim Verkohlen von Steinkohlen erhaltene Oel völlig verschieden sei von Erdöl; letzteres enthalte namentlich kein Paraffin und Eupion, welches in den Produkten der trocknen Destillation niemals fehle. Da er nun beim Destilliren von Steinkohle mit Wasser ein Oel erhielt, welches dem Steinöle von Amiano und auch dem Terpentinöl sehr ähnlich war, so hielt er dieses für das Terpentinöl der vorweltlichen Pinien und als solches in den Kohlen fertig gebildet, aus denen es durch die Erdwärme abgeschieden werde. Gregory wies dann im Steinöle von Rangoon Paraffin und Eupion nach und betrachtete dasselbe daher wieder als ein Produkt der trocknen Destillation. Auch Kobell schloss sich dieser Ansicht an, meinte aber, dass die das Material liefernden Kohlen alles Bitumen verloren haben müssten, weshalb nicht die gewöhnliche Steinkohle, vielleicht aber der Anthracit als Destillationsrückstand anzusehen sei. Hochstetter, der i. J. 1865 die galizischen Oelfelder bereist hat, meint, dass das dortige Erdöl aus einer unter dem Karpathensandsteingebirge sich hinziehenden Steinkohlenformation herzuleiten sei — eine Ansicht, welcher Strippelmann entgegentritt.

Wahrscheinlicher ist die Bildung des Erdöles durch Zersetzung von Organismen bei niedriger Temperatur. Nach T. St. Hunt sind es ausschliesslich Meerespflanzen, namentlich Algen, bei deren langsamer Zersetzung unter Meerwasser, welchem das die Erdölquellen begleitende Salz entstammt, Gase und bituminöse Stoffe entstanden, die, durch übergelagerte thonige Gebirgsschichten eingeschlossen, das Erdöl bildeten. Dieser Ansicht wird entgegengehalten, dass Steinöl auch oft unmittelbar aus Steinkohlenflötzen hervortritt, welche nachweisbar nur aus Landpflanzen gebildet worden sind. In manchen Steinkohlenwerken schwitzt und fliesst es aus dem davon durchtränkten Gesteine aus.

Well und Krüger haben auf Trinidad fossile Pflanzen gefunden, welche theils in Erdöl, theils in Lignit verwandelt waren, nicht durch Destillation, sondern durch einen eigenthümlichen chemischen Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur und unter den gegebenen Bedingungen des dortigen Klimas. Auch Windakiewicz hält das Petroleum lediglich vegetabilischen Ursprunges, da dasselbe kein Ammoniak enthalte, meint aber, dass Kohlenflötze, bituminöse Schiefer, fein durch ein Gestein vertheilte Pflanzentheile, Algen oder Baumstämme diese Kohlenwasserstoffe abgesondert haben können. — Im Gegensatz hierzu hält Höfer es zwar für möglich, dass Ueberbleibsel einer marinen Flora zur Oelbildung mitgewirkt haben, obgleich keine bituminöse Fucoidenschiefer bekannt sind; ihm will es jedoch scheinen, dass nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft man nur thierische Reste (Saurier, Fische, Mollusken) als Ausgangspunkt zur Erklärung der Petroleumbildung mit Sicherheit voraussetzen darf, aus welchen sich unter Mitwirkung der Erdwärme durch eine allmähliche Destillation unter entsprechendem Drucke das Rohöl gebildet hat. Schon früher hatte Bertels angegeben, dass die Naphta im Kaukasus durch die Zersetzung von Mollusken entstanden sei. Nach Müller (J. 1878. 1113) häuften sich am Boden der Urmeere die zahllosen thierischen Leichen ganzer Schöpfungsperioden an, wurden mit Schlamm bedeckt und bildeten nun durch langsame Zersetzung das Erdöl, welches sich theils in unterirdischen Becken sammelte, theils in den auflagernden Erdschichten verbreitete. Nach Fraas entstammen die in Syrien auftretenden bituminösen Ablagerungen (Asphalt u. s. w.) der Thierwelt des Kreidemeeres. Der in den oberen Schichten der Juraformation vorkommende, von Erdöl begleitete Asphalt in Limmer bei Hannover ist ebenfalls thierischen Ursprunges.

Harper führt in seinem erwähnten Buche die Bildung des Erdöles auf die Zersetzung grosser Massen organischer Körper des Thier- und Pflanzenreiches zurück, namentlich in der

Devon- und Kohlenformation. In der mesozoischen Gruppe, von der Triasformation bis zur Kreide ist daher nur wenig Erdöl zu finden, noch weniger in der Tertiärformation. Strippelmann führt aus, dass das Erdöl aus der Silur- und Devonformation nur thierischen Ursprunges sein kann, da die Bedingungen für das Pflanzenleben noch zu ungünstig waren, dass das Erdöl der Kohlenformation theils thierischer, theils pflanzlicher Abstammung sei, dass schliesslich die jüngeren Formationen nur wenig Erdöl liefern konnten. Er hält es für zweifellos, dass die Petroleumbildung an die Silur-, Devon- und Kohlenformation gebunden sei, dass die unter Mitwirkung grösserer Erdwärme vor sich gehende Zersetzung der massenhaft angehäuften pflanzlichen und thierischen Stoffe in ungekannten Tiefen sich noch in Thätigkeit befindet und, je näher wir derselben durch Bergbau rücken, wir auch auf eine Zunahme der Erdölmengen rechnen können. Aus diesem Herd der Erzeugung und dessen Sammelräumen sind die jetzt produktiven Oelzonen zum Theil durch Gascondensationen, theils durch Capillaranziehung erfüllt worden und werden noch jetzt gefüllt. — Letztere Angabe bedarf der Bestätigung.

Gewinnung des Erdöls. Das Erdöl wird nur noch an wenigen Orten durch Schächte gewonnen, in Nordamerika ausschliesslich durch tiefe Bohrlöcher; auch in Hannover, Galizien und Baku geht man mehr und mehr zum Bohrbetrieb über. Es ist bemerkenswerth, dass die früher so ergiebige, nördlich von Franklin gelegene obere Oelregion Pennsylvaniens innerhalb zehn Jahren fast völlig erschöpft ist, dass nur noch die südlich gelegene untere Oelregion, die erst im October 1865 in Angriff genommen wurde, das von Pennsylvanien noch ausgeführte Erdöl liefert (s. u.). Auch die Quellen in Canada versiegen im Durchschnitt nach drei Jahren. Da das gesammte Erträgniss einer Quelle im Durchschnitt 10 540 Hektoliter beträgt, 15 Proc. der Bohrungen in Pennsylvanien aber resultatlos bleiben, so berechnet Höfer die Selbstkosten für 1 Hektoliter Rohöl zu 5,8 M. an der Quelle, nach dem Transport desselben mittels eiserner Röhren stellt sich der Preis für den Unternehmer am Bahngeleise auf 6,5 M. oder für ein Fass (1 Barrel oder Fass = 159 Liter) auf 2,58 Dollar, so dass in den Jahren 1873 bis 1875, sowie in den ersten 7 Monaten des Jahres 1876 mit entschiedenem Verlust gearbeitet wurde. Für Galizien ergibt sich nach Strippelmann der Selbstkostenpreis von 100 Kilogrm. Rohöl zu 6,1 Mark.

Hannover und Elsass liefern bis jetzt nur wenig Oel, Galizien jährlich etwa 100 000 Hektoliter, die Kaukasusländer 4 000 000 Hektoliter. Ohio und Virginien (1875) nach Wrigley 280 000 Hektoliter, Kentucky und Tennessee lieferten weniger. Canada gab 1870 454 200 Hektoliter, 1875 317 940 Hektoliter.

Die Produktion an Rohöl in Pennsylvanien stieg von 1859 : 2000 Fass (zu 159 Liter) bis 1874 auf 10 Millionen Fass. Der Preis war 1859 = 20 Dollars für 1 Fass, er sank 1874 bis auf 1,29 Dollars. — Die Gesammtausfuhr der Vereinigten Staaten an Erdöl betrug im Jahre 1882:

nach Europa	9 000 000 Fass
nach den übrigen Staaten . .	2 261 905
	11 261 905 Fass

Die höchste Zahl der in Bohrung und im Betriebe befindlichen Petroleum-Quellen war Ende Januar 1880 mit 510 Quellen, gegen Ende Januar 1882 mit 125 Quellen, ähnlich wie im Haussejahr 1876 mit 142 Quellen. In Pennsylvanien, wo die meisten Quellen erschöpft sind, ist das Bohren nicht mehr lohnend! Der Bradford-Distrikt, welcher Jahre hindurch mehr als den Verbrauch der Welt producirte, liefert jetzt nur noch etwa 35 000 Fass täglich; die Gesammtproduktion mit den noch übrigen Distrikten wird auf 58 000 Fass täglich geschätzt, während der Weltconsum für das Jahr 1883 täglich 70 000 Fass, jährlich also 25 550 000 Fass mindestens anzunehmen ist. — Der Verbrauch von Petroleum hat ausser Amerika selbst — i. J. 1882 14 288 095 Fass — besonders in Ostindien, China, Japan, dann in England, Frankreich, Spanien und Mittelmeer ganz bedeutend zugenommen; man berechnete die Zunahme von 1876 bis 1882 um 150 Proc.; 1876 Weltverbrauch etwa 10 000 000, 1882 etwa 25 000 000 Fass. Das jetzt gewonnene Bradford-Oel ist bei Weitem nicht so gut wie das frühere, dem Parkers-Distrikt (Pennsylvanien) entnommene Erdöl. Von diesem geben 100 Fass Rohöl 75 Fass raffinirtes Oel, von jenem geben 100 Fass Rohöl 66 Fass raffinirtes Erdöl. Letzteres ist ein Produkt ganz leichter und schwerer Oele; eine vollständige Mischung, bez. Verbindung gelingt nicht immer, die leichteren Theile steigen nach oben, verbrennen früher, während die schweren Theile sich unten sammeln und bei zu dick und zu dicht gewebtem Dochte und nicht sorgfältig gereinigten Brennern ein ungenügendes Licht geben. Wenn auch die amerikanischen Raffinerien unausgesetzt bemüht bleiben, diesen Uebelstand zu beseitigen, so ist doch nicht wegzuleugnen, dass unser jetziges sogenanntes Reichstestöl alle eben berührten Nachtheile nicht selten noch in sich birgt. Der Verbrauch in Deutschland beziffert sich für das Jahr 1882 auf 2 001 136 Fass.

Eigenschaften und Zusammensetzung.

Die aus den Erdölquellen entweichenden Gase haben nach Sadtler (1 von Cherrytree, 2 von Burns, 3 von Leechburg, 4 von Harvey, 5 von Bloomfield) und Wurtz folgende Zusammensetzung:

	1	2	3	4	5
Kohlensäure	2,28	0,34	0,35	0,66	10,11
Kohlenoxyd	—	Spur	0,26	Spur	—
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}	—	—	0,56	—	2,94
Sumpfgas (CH_4)	60,27	75,44	89,65	80,11	82,41
Wasserstoff	22,50	6,10	4,79	13,50	—
Aethylwasserstoff (C_2H_6)	6,80	18,12	4,39	5,72	—
Propylwasserstoff (C_3H_8)	—	Spur	Spur	Spur	—
Sauerstoff	0,83	—	—	—	0,23
Stickstoff	7,32	—	—	—	4,31

Nach Fouqué gehören diese amerikanischen Gase sämmtlich der Reihe C_nH_{2n+2} an; dieselben werden vielfach zum Heizen für Dampfmaschinen, Hohöfen u. dgl. verwendet.

Das Erdöl selbst ist eine dünnflüssige bis butterartige, wasserklare bis schwarze Flüssigkeit, häufig mit einem blauen Schiller, deren spec. Gew. meist zwischen 0,8 und 0,96 schwankt [1]).

Nach Boussingault enthält das Oel von Bechelbronn Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2}, das Petrolen entspricht der Formel C_9H_{16}; Blanchet und Sell fanden bei ihren Untersuchungen Verbindungen C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2}, Warren de la Rue und Müller C_nH_{2n} und C_nH_{2n+1}. Das Oel aus Sehnde entspricht C_nH_{2n}, nach den Untersuchungen von Uelsmann entspricht dasselbe aber der Reihe C_nH_{2n+2}. Bussenius stellte aus den zwischen 90° und 140° siedenden Produkten angeblich ein Trinitropetrol $C_8H_7(NO_2)_3$ her, nach Eisenstuck ein Gemenge vorwiegend von $C_9H_7(NO_2)_3$ und $C_8H_7(NO_2)_3$. Nach Le Bell besteht das Steinöl des Niederrheins aus Kohlenwasserstoffen der Sumpfgas- und Aethylenreihe; Joffre fand im Erdöl von Bruxière la Grue und Cordesse Kohlenwasserstoffe, die von Schwefelsäure absorbirt wurden der Reihe C_nH_{2n} und nicht davon gelöste der Reihe C_nH_{2n+2}, namentlich von C_8H_{18} bis $C_{17}H_{36}$. In dem pennsylvanischen Erdöl fand Warren C_6H_{14}, Pelouze und Cahours als flüchtigsten Bestandtheil C_5H_{12}, Lefèbvre C_4H_{10} und C_3H_8, Ronalds C_3H_8 und C_2H_6.

Nach den Untersuchungen von Chandler und Schorlemmer enthält das Oel folgende Kohlenwasserstoffe:

Namen (C_nH_{2n+2})	Formel	Siedepunkte	Spec. Gewicht
Methan (Sumpfgas)	CH_4	Gas	0,559
Aethan	C_2H_6	"	1,036
Propan	C_3H_8	"	—
Butan	C_4H_{10}	1°	0,600
Pentan	C_5H_{12}	30	0,628

1) Vgl. Handwörterbuch der Chemie: Art. Erdöl.

Namen	Formel	Siedepunkte	Spec. Gewicht	Namen (C_nH_{2n})	Formel	Siedepunkte	Spec. Gewicht
Hexan . . .	C_6H_{14}	69	0,664	Aethylen . .	C_2H_4	Gas	0,978
Heptan . .	C_7H_{16}	97,5	0,699	Propylen . .	C_3H_6	— 18°	—
Octan . . .	C_8H_{18}	125	0,703	Butylen . .	C_4H_8	+ 3	—
Nonan . . .	C_9H_{20}	136	0,741	Amylen . .	C_5H_{10}	35	0,663
Dekan . . .	$C_{10}H_{22}$	158	0,770	Hexylen . .	C_6H_{12}	69	—
Endekan . .	$C_{11}H_{24}$	182	0,765	Heptylen . .	C_7H_{14}	95	—
Dodekan . .	$C_{12}H_{26}$	198	0,776	Octylen . .	C_8H_{16}	104	—
Tridekan . .	$C_{13}H_{28}$	216	0,792	Nonylen . .	C_9H_{18}	140	—
Tetradekan .	$C_{14}H_{30}$	238	—	Dekatylen .	$C_{10}H_{20}$	160	—
Pentadekan .	$C_{15}H_{32}$	258	—	Endekatylen .	$C_{11}H_{22}$	195	0,782
	$C_{18}H_{38}$	—	—	Dodekatylen .	$C_{12}H_{24}$	216	—
	$C_{20}H_{42}$	—	—	Dekatritylen .	$C_{13}H_{26}$	235	0,791
	$C_{23}H_{48}$	—	—	Ceten . . .	$C_{16}H_{32}$	275	—
	$C_{25}H_{52}$	—	—	?	$C_{20}H_{40}$	—	—
Paraffin . .	$C_{27}H_{56}$	—	—	Ceroten . .	$C_{27}H_{55}$	—	—
Paraffin . .	$C_{30}H_{62}$	370	—	Melen . . .	$C_{30}H_{60}$	375	—

Hemilian hat ferner aus dem pennsylvanischen Erdöl einen über 300° schmelzenden Kohlenwasserstoff, Petrocen $C_{32}H_{22}$ abgeschieden, Röttger aus dem zwischen 55 und 65° siedenden Antheil einen weissen Körper $C_5H_{10}SO_3$. Leitet man die Dämpfe leichtsiedender Steinöle durch glühende Röhren, so erhält man nach Prunier Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}.

Durch fractionirte Destillation des amerikanischen Rohöls erhält man im Durchschnitt folgende Produkte:

	Procent	Siedepunkte	Spec. Gewicht
Cymogen	—	—	—
Rhigolen	—	— 18°	0,625
Gasolin	1,5	— 49°	0,665
Naphtha	10	82° bis 150°	0,706 bis 0,742
Benzin	4	—	—
Kerosen	55	— 176°	0,804
Paraffinöl	19,5	300°	0,85 bis 0,88
Rückstand und Verlust	10	—	—

Andere Destillationsversuche zeigen, dass der Procentgehalt der Rohöle an diesen Produkten sehr verschieden ist. Die Destillationsprodukte werden zunächst mit Schwefelsäure, dann mit Alkalien behandelt, schliesslich auch wohl gebleicht.

Verwendung. Die wichtigste Verwendung des gereinigten Erdöls ist die zur Beleuchtung in mannigfach construirten Lampen (S. 926). Da das Oel in den gebräuchlichen Petroleumlampen bis 30° warm werden kann, so ist kein Leuchtöl gefahrlos, welches schon unter 30° brennbare Dämpfe entwickelt.

Untersuchung des Erdöles. Die Untersuchung des Erdöles[1]) geschieht in Deutschland jetzt mit dem verbesserten Abel'schen Prober[2]). Erdöl, damit untersucht, soll frühestens bei 21° entzündliche Dämpfe geben.

1) J. 1880. 849; 1881. 1004; 1882. 1089; 1883. 1255; 1884. 1284.
2) Der Apparat ist ausführlich beschrieben im J. 1882. 1090.

Auch die leichter siedenden Produkte des Erdöls, Gasolen, Naphtha, Ligroïn werden oft zur Beleuchtung verwendet, indem sie theils in eigenthümlich construirten Lampen verbrannt, theils aber zur Sättigung von atmosphärischer Luft oder Wasserstoff mit leuchtenden Stoffen verwendet werden (S. 959). Zur Herstellung von Leuchtgas in Retorten verwendet man Rohpetroleum, meist aber die zu anderen Zwecken weniger gut verwendbaren schwerer flüchtigen Oele und die bei der Rectification erhaltenen Rückstände (S. 961).

Erdöl dient ferner zu Heizungszwecken in den bekannten Petroleumkochern, selbst für Dampfkessel, Hohöfen u. dgl. (J. 1885 Abschn. Erdöl).

Das durch Pumpen verdichtete, bei 0° siedende Cymogen dient zur Herstellung von künstlichem Eis, das bei 18° siedende Rhigolen oder Rhyolan als Anästheticum, Naphtha (Petroleumäther, Canadol) zum Ausziehen von Fetten und fetten Oelen, Benzin zu Fleckwasser, Farben und Firnissen, die hochsiedenden Oele (Vulcanöl, Vaseline, Valvoline) wie bereits erwähnt namentlich als Schmieröle.

Chandler unterscheidet:

Spec. Gew.	Siedepunkt	
0,65 bis 0,66	40 bis 70°	Petroleum-Aether (Keroselen, Rhigolen, Sherwood-Oil), Lösungsmittel für Harze, Kautschuk und Oel, sowie zur lokalen Anästhesie bei chirurgischen Operationen und zu Kälteerzeugungszwecken;
0,66 „ 0,69	70 „ 90°	Gasoline oder Gasolene (Canadol). Zur Extraction von Oelen aus Samen u. dgl.; zur Wollentfettung und für Luftgasmaschinen;
0,69 „ 0,70	80 „ 110°	Naphta oder Benzin (Fleckwasser, *Safety Oil*, *Danforth's Oil*, zum Verfälschen des Kerosens und in gewaltiger Menge zu Heizzwecken);
0,71 „ 0,73	80 „ 120°	Ligroïne. Zum Brennen in den Ligroïnlampen und zur Bereitung von Leuchtgas;
0,73 „ 0,75	120 „ 170°	Putzöl. Zum Putzen von Maschinentheilen u. dgl.; als Terpentinöl-Surrogat zum Verdünnen von Oelfarben, Lacken u. dgl.

IX. Abschnitt.

Technologie der Brennstoffe.

A. Brennstoffe.

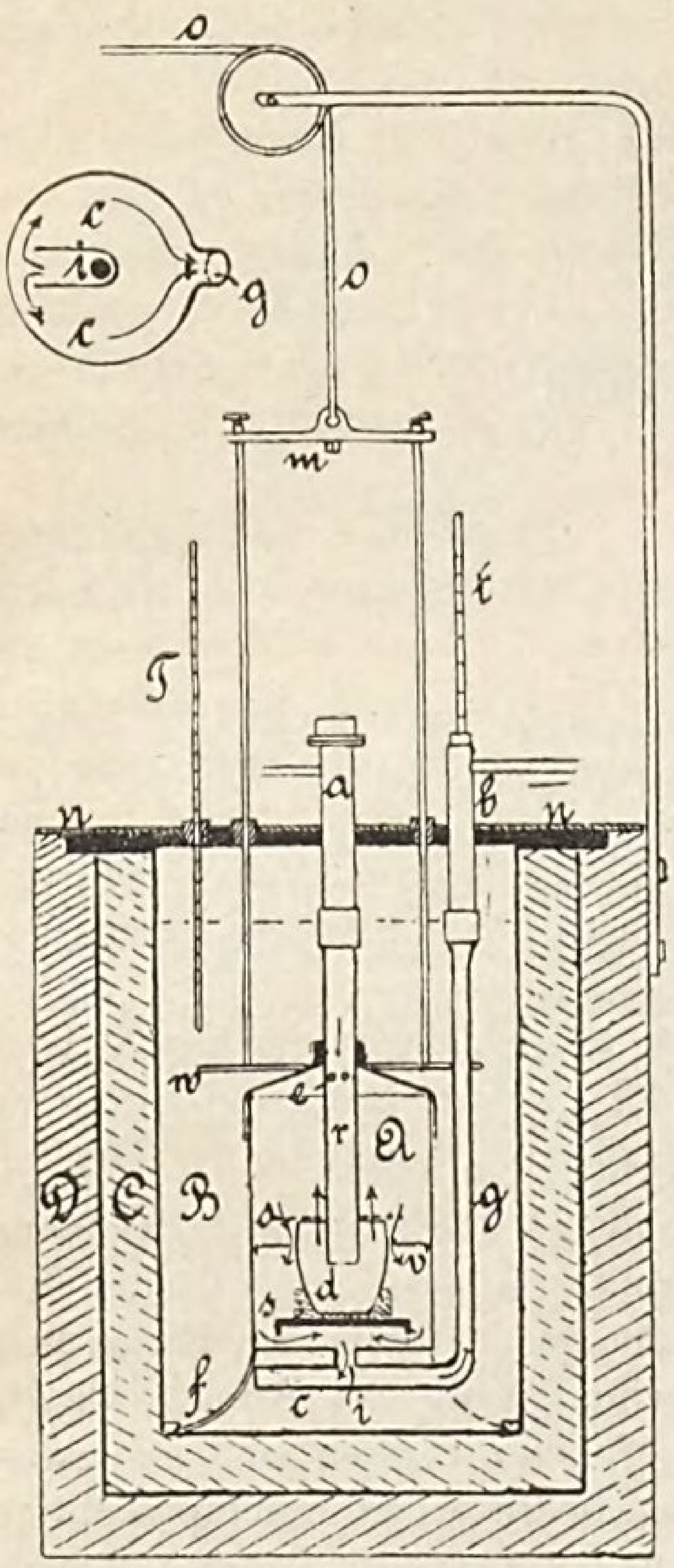
Allgemeines über Brennstoffe. Unter Brennstoffen (Heizmaterialien) versteht man diejenigen brennbaren Stoffe, welche für gewerbliche und ökonomische Zwecke zur Hervorbringung von Wärme Anwendung finden. Es gehören zu den Brennstoffen Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit, Bogheadkohle, bituminöser Schiefer (der Liasformation), Holzkohle, Torfkohle, verkohlte Braunkohle, Koks, sodann Erdöl und brennbare Gase (Wasserstoffgas, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe). Mit Ausnahme der als Brennstoff Anwendung findenden Gase (und vielleicht auch des Erdöles) sind alle Brennstoffe, was ihren Ursprung betrifft, mit einander nahe verwandt, indem sie theils aus Cellulose bestehen, theils daraus entstanden sind. Die natürlichen oder rohen, d. h. unverkohlten Brennstoffe (Holz, Torf, Braun- und Steinkohle, so wie Anthracit) bestehen wesentlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und gewissen mineralischen Bestandtheilen (Kieselerde, Thonerde, Phosphorsäure, Eisenoxyd, alkalischen Erden und Alkalien), welche nach dem Verbrennen der verbrennlichen Theile der Brennstoffe als Asche zurückbleiben. Von den im Vorstehenden aufgeführten Stoffen sind nur zwei, nämlich der Kohlenstoff und Wasserstoff wärmegebend, diese bedingen daher hauptsächlich den Werth der Brennstoffe. Bei vollständiger Verbrennung liefern alle Brennstoffe nur Wasser und Kohlensäure, unter Hinterlassung der unorganischen Bestandtheile. In der Asche von pflanzlichen Brennstoffen herrscht im Allgemeinen Kalium- und Calciumcarbonat, in der von mineralischen der Thon vor.

Brennbarkeit. Unter B r e n n b a r k e i t der Brennstoffe versteht man die grössere oder geringere Leichtigkeit mit der dieselben entzündet werden können und sodann zu verbrennen fortfahren. Sie ist abhängig von der Beschaffenheit und der Zusammensetzung des Brennstoffes. Ein poröses, weniger dichtes Brennmaterial ist meist leichter brennbar, als ein weniger poröses. Ferner ist ein Brennstoff im Allgemeinen um so leichter brennbar, je mehr er Wasserstoff enthält.

Flammbarkeit. Mit dem Namen F l a m m b a r k e i t bezeichnet man die Eigenschaft gewisser Brennstoffe, mit Flamme zu verbrennen. Da letztere nur durch brennende Gase gebildet wird, so ist es einleuchtend, dass die wasserstoffreichsten Brennstoffe auch die flammbarsten sein müssen. Brennstoffe, welche wie die Holzkohlen und Koks durch Verkohlung entstanden sind, können daher keine andere Flamme beim Verbrennen bilden, als bei unvollständiger Verbrennung die Kohlenoxydflamme, welche hier nicht in Betracht kommt.

Brennwerthbestimmung. Bei der Bestimmung des Brennwerthes von Kohlen und sonstigen Brennstoffen erzielt F. Fischer[1]) dadurch eine möglichst gute Verbrennung, dass die in dem silbernen Verbrennungsgefässe A (Fig. 422) entwickelten Gase nach unten durch Rohr i in den flachen Raum c gehen, hier, wie der Querschnitt (s. Nebenfigur) zeigt, durch einen Einsatz gezwungen werden, zunächst bis an die äussere Wandung zu gehen, um schliesslich durch das flache Rohr q zu entweichen. Die Verbrennungskammer wird durch drei Füsse F am Boden des kupfernen, stark versilberten Kühlgefässes B durch entsprechende Vorsprünge festgehalten.

Fig. 422.



Mit diesem silbernen Apparate sind in der Wasserlinie durch kurze Gummischläuche die Glasaufsätze a und b verbunden. Das Zuführungsrohr a für den vorher getrockneten Sauerstoff ist durch ein aus dünnem Platinbleche gebogenes Rohr r verlängert, welches oben einige kleine Oeffnungen e besitzt. Der Platintiegel d kann unten mit Asbestpappe umgeben werden, um die zu rasche Abkühlung zu verhüten, und ist mit einem Platindrahtnetz o bedeckt. Die bei der Verbrennung der Kohlenprobe entwickelten Gase steigen somit durch das Platinsieb auf, wärmen den durch Rohr r zugeführten Sauerstoff vor, mischen sich mit dem durch die Oeffnungen im Rohre e eintretenden Sauerstoff und werden durch das ringförmige Blech v gezwungen, wieder durch das überragende heisse Drahtnetz o an der glühenden Tiegelwand vorbei nach unten durch Oeffnung i zu entweichen. Die Abkühlung im Boden c und Rohr g ist so vollständig, dass die Gase mit kaum 0,1° über die Temperatur des Kühlwassers durch Rohr b entweichen. Die Gase gehen dann zur Bestimmung von Wasser und Kohlensäure durch zwei Chlorcalciumröhren, durch drei Natronkalkröhren, dann zur Bestimmung der nicht völlig verbrannten Stoffe durch ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd, und nochmals durch Chlorcalcium und Natronkalk. Der übrig gebliebene Sauerstoff wird durch ein Glockengasometer angesaugt und kann nochmals verwendet werden.

Der Raum C zwischen dem versilberten Kupfergefässe B und dem Holzbehälter D ist mit Glaswolle gefüllt. Der versilberte Deckel n besteht aus 2 Hälften, deren eine 2 halbkreisförmige Ausschnitte für die Röhren a und b, eine Oeffnung für das Thermometer T und zwei für die versilberte Rührvorrichtung w hat. Das Thermometer (von Geissler in Bonn) ist in $^1/_{20}$ Grade getheilt, so dass man mittels Fernrohres noch

1) Die ersten genaueren Brennwerthbestimmungen wurden von Dulong, namentlich aber von Favre und Silbermann ausgeführt. Letzteres Verfahren wurde dann von Scheurer-Kestner angewendet, während bei dem obigen Apparate zuerst die Verbrennungsgase nach unten abgesaugt wurden, um eine gute Verbrennung zu erzielen. Neuerdings wurden Apparate von E. Gottlieb und F. Schwackhöfer beschrieben. Vgl. J. 1880. 922; 1881. 981 u. 990; 1882. 483; 1885 Art. Brennwerth. Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg) S. 160.

0,01° genau ablesen kann. Um die Wärmeübertragung von dem Rührer auf die Umgebung möglichst zu vermindern, sind die beiden letzteren Oeffnungen im Deckel mit kleinen Elfenbeinführungen ausgesetzt; ausserdem sind die beiden Drähte, welche die Scheibe *w* tragen, oben in ein Elfenbeingestell *m* eingeschraubt. Zur Bewegung des Rührers geht eine Seidenschnur *o* über eine von einem Messingbügel (der hier der Deutlichkeit wegen seitlich gezeichnet ist) getragene Rolle, so dass man während eines Versuches aus kurzer Entfernung mittels eines Fernrohres die Thermometer beobachten und dabei den Rührer bewegen kann [1]).

Bei Holzkohlen, Torf u. dergl. bleibt im Tiegel kein brennbarer Rückstand. Um die bei Steinkohle bleibende Kohle haltige Asche untersuchen zu können, kleidet man den unteren Theil des Tiegels mit dünnem Platinblech oder Asbestpapier aus, welches nach beendeter Verbrennung mit dem darauf befindlichen Rückstande in ein Verbrennungsrohr geschoben wird, um im Sauerstoffstrome die brennbaren Theile in Kohlensäure und Wasser überzuführen, welche gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Zu berücksichtigen ist ferner, dass ein Theil des vorhandenen und gebildeten Wassers im Kühlrohre verflüssigt wird, ein Theil aber gasförmig entweicht. Je nachdem der Brennwerth auf flüssiges oder dampfförmiges Wasser bezogen wird, müssen daher für je 1 Grm. Wasser 610 W.-E. zugezählt oder abgezogen werden, was anscheinend bisher übersehen ist. Nach beendeter Verbrennung gibt die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhren die Menge des gasförmigen Wassers. Die Verbrennungskammer wird nun, ohne vorher geöffnet zu werden, wieder mit den Chlorcalciumröhren verbunden, vorsichtig auf etwa 60° erhitzt und trockne Luft hindurch geleitet, welche den Wasserdampf zur Wägung in das Chlorcalciumrohr führt.

Bei Ausführung des Versuches wiegt man die Röhren mit Chlorcalcium und Natronkalk, verbindet sie in entsprechender Weise, wiegt die bei 110° im Stickstoffstrome getrocknete Kohle im bedeckten Tiegel ab, setzt den Tiegel nach Abnahme des Deckels rasch in die trockne Verbrennungskammer *A*, schraubt den Deckel auf [2]), setzt in das

1) Um den Wasserwerth des Apparates zu bestimmen, wurde derselbe völlig zusammengestellt mit 1500 Grm. Wasser von höherer oder niederer Temperatur gefüllt. Z. B. Temperatur der Luft: 14,50°, des Wassers: 20,50°, die des Calorimeters:

Leer				14,64
Gefüllt,	nach	2	Minuten	20,09
„	„	4	„	20,02
„	„	6	„	19,97
„	„	8	„	19,93
„	„	10	„	19,90
„	„	12	„	19,86
„	„	14	„	19,84
„	„	16	„	19,81

Nach 6 Minuten war also der Wärmeausgleich beendet, die Wärme nahm dann bei jeder Ablesung um 0,03° ab. Hätte dieser Wärmeverlust nicht stattgefunden, so würde die Temperatur nach 6 Minuten 20,03° betragen haben (die ersten 2 Minuten dürfen wohl nicht berechnet werden). Um somit den Apparat von 14,64 auf 19,97° zu erwärmen, wurde das Wasser von 20,50 auf 19,97 bezw. 20,03° abgekühlt. Der Wasserwerth ist demnach (0,47 $\times$ 1500): 5,33 = 132 W.-E. Im Mittel von 5 in verschiedener Weise ausgeführten Versuchen ergab sich die Zahl 124. Der Wasserwerth des mit 1500 Grm. gefüllten Apparates beträgt somit 1624 W.-E.

Will man den Wärmeausgleich des Apparates mit der äusseren Luft nicht in Rechnung ziehen, so bringt man bekanntlich die Temperatur desselben soviel unter die der Luft, wie sie nach dem Versuch höher ist.

2) Das Gewinde wird mit einem Gemisch von geschmolzenem Paragummi und Vaseline gefettet.

Calorimetergefäss und verbindet Rohr *b* mit den Absorptionsröhren, Rohr *a* mit der Sauerstoffzuführung. Nun giesst man in das Calorimetergefäss 1500 Grm. Wasser, legt die Deckel auf, setzt den Rührer in Bewegung und liest nach etwa 5 Minuten die Temperatur ab. Man lässt dann minutlich 1 bis 1,5 Liter trocknen Sauerstoff eintreten, wirft durch Rohr *a* einen glühenden, 1 bis 2 Milligrm. schweren Holzkohlensplitter ein, und beobachtet unter fortwährendem Rühren die Thermometer mit dem Fernrohre. Ist nach 4 bis 5 Minuten die Verbrennung beendet, so mässigt man den Gasstrom. Nach weiteren 4 bis 5 Minuten ist der Wärmeausgleich erfolgt, so dass die Endtemperatur abgelesen werden kann. Die Absorptionsröhren werden gewogen, das verflüssigte Wasser und der Verbrennungsrückstand in angegebener Weise untersucht.

Verwendet 874 Milligrm. Kohle.
Erhalten:

Kohlensäure 2490 Milligrm., entspr. Kohlenstoff	.	679 Milligrm.
Kohlenoxyd 32 „		14
Kohlenstoff im Rückstande		16
		709 Milligrm.

Wasser, gasförmig 104 Milligrm. / „ flüssig 126	entspr. Wasserstoff	25,5 Milligrm.
Wasserstoff in den Gasen		0,2
„ im Rückstande		0,5
		26,2 Milligrm.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung der Kohle, verglichen mit der Elementaranalyse:

	Calorimeter	Elementaranalyse
Kohlenstoff . .	81,12	80,91
Wasserstoff . .	3,00	3,11
Stickstoff . . .	—	0,91
Sauerstoff . .	—	7,14
Schwefel . . .	—	0,51
Asche	7,21	7,42

Die Lufttemperatur betrug 14,9°, die Temperatur des Calorimeters 12,81°, die nach 9 bis 10 Minuten erreichte Endtemperatur 16,86°. Danach ergibt sich folgende Wärmeberechnung:

Vom Calorimeter aufgenommen 4,05 × 1624 =		6577 W.-E.
Für Kohlenoxyd 32 × 2,4 = 77		
„ Kohlenstoff 16 × 8,1 = 130	. . .	227
„ Wasserstoff 0,7 × 28,8 = 20		
„ die höhere specifische Wärme der Verbrennungsprodukte		20
		6824 W.-E.

Für das verflüssigte Wasser sind abzuziehen 0,126 × 610 = 77 W.-E.; es bleiben 6747 W.-E. oder für 1 Grm. Kohle 6747 : 0,874 = 7720 W.-E. bezogen auf Wasserdampf von 15 bis 20° als Verbrennungsprodukt, während die Dulong'sche Formel (vgl. J. 1882. 1130) nur (81,12 × 8100 + 2,1 × 28 800) : 100 = 7175 W.-E. gibt. Die Dulong'sche Formel ist demnach für Steinkohlen thatsächlich unbrauchbar. Mit 1,4 Proc. Wassergehalt erhält man (7720 : 1,014) — (1,4 × 6) = 7605 W.-E. Im Mittel von drei Versuchen ergaben sich so 7630 W.-E.

Die Verbrennung ist somit bei Steinkohlen zwar nicht ganz vollständig; da aber die Verbrennungsprodukte völlig bestimmt werden und der Brennwerth von Kohlenoxyd und Wasserstoff genau bekannt ist, so kann die dadurch möglichenfalls veranlasste Ungenauigkeit um so weniger in Betracht kommen, als durch Vergleich mit der Elementar-

analyse jeder nennenswerthe Fehler völlig ausgeschlossen ist [1]). Will man übrigens auch den Rest der Kohle verbrennen, so braucht man nur durch ein enges Platinrohr eine kleine Wasserstoffflamme, deren Wärmeentwicklung leicht genau bestimmt werden kann, auf die Kohle zu leiten [2]).

Die Verbrennungswärmen (Wärmeleistung) der wichtigsten Brennstoffe sind folgende:

Kohlenstoff (zu Kohlensäure verbrennend) .	gibt	8080 W.-E.
„ (zu Kohlenoxyd „) .	„	2430
Holz	„	etwa 3600
Holzkohle	„	7640
Torf	„	„ 3000 bis 4000
Steinkohle	„	6000 „ 8500

Für die bei Gasfeuerungen in Frage kommenden Brennstoffe ist es häufig bequem, auch den Brennwerth von 1 Kubikm. der Gase (bei 0° und 760 Millim.) zu kennen (vgl. S. 963):

	Bezogen auf flüssiges Wasser von 0°		Bezogen auf Wasserdampf von 20° als Verbrennungsprodukt	
	1 Kilogrm.	1 Kubikm.	1 Kilogrm.	1 Kubikm.
Kohlenoxyd (CO) . .	2430 W.-E.	3060 W.-E.	2430	3060
Methan (CH_4) . . .	13250	9480	11900	8510
Wasserstoff . . .	34220	3060	28800	2580

Verdampfungsversuche. Es ist mehrfach versucht worden, den Brennwerth durch sogenannte Verdampfungsversuche an Dampfkesseln zu bestimmen. Ein gewöhnlicher Dampfkessel ist für Brennwerthbestimmungen nicht geeignet, weil hier die verschiedenen Verlustquellen nicht genau, theilweise gar nicht, festgestellt werden können (S. 1039). Dasselbe gilt von dem Kessel der Münchener Heizversuchsstation, deren Bemühungen, die Bedingungen für die beste Ausnutzung der Brennstoffe in stehenden Röhrenkesseln festzustellen, gewiss alle Anerkennung verdienen.

Reductionsprobe von Berthier. Berthier ging von der Annahme aus, dass die aus verschiedenen Brennstoffen entwickelten Wärmemengen unter sich in demselben Verhältnisse ständen, wie die Sauerstoffmengen, welche sie beim Verbrennen aufnehmen. Diesen Sauerstoff bestimmte er durch Glühen der Brennstoffprobe mit Bleioxyd. 1 Grm. reducirtes Blei sollte 235 W.-E. entsprechen. Aehnliche Vorschläge wurden von Schrötter und Thomson gemacht. Derartige Bestimmungen geben nicht einmal annähernd richtige Zahlen.

Pyrometrischer Wärmeeffect. Der sog. pyrometrische Wärmeeffect eines Brennmaterials wird durch die Temperatur, welche bei der vollständigen Verbrennung desselben entsteht, ausgedrückt. Da keines der bekannten Pyrometer genügende Resultate gibt, um die Grösse der Wärme behufs der Ermittelung der Heizkraft in Thermometergraden wiedergeben zu können, so muss man sich vorläufig mit der annähernden Ermittelung des pyrometrischen Wärmeeffects durch Rechnung begnügen. Der pyrometrische Wärmeeffect eines Brennmaterials ist gleich dem in Wärmeeinheiten angegebenen absoluten Wärmeeffect desselben, dividirt durch die Summe der relativen Gewichtsmengen aller Verbrennungsprodukte seiner Bestandtheile, jede dieser Gewichtsmengen multiplicirt mit der entsprechenden specifischen Wärme (S. 1036). Da wir die spec. Wärme der Verbrennungsprodukte für hohe Temperaturen nicht genau kennen, so haben solche Berechnungen wenig oder keinen Werth.

1) Der etwa erhobene Einwand, dass derartige kleine Proben oft nicht dem wirklichen Durchschnitt entsprechen, trifft keinesfalls zu. Bei der Elementaranalyse verwendet man ja noch kleinere Mengen. Wenn man, wie hier, aus einer grösseren Durchschnittsprobe, etwa 1 Kilogrm., zwei Proben von je 1 Grm. zu den calorimetrischen Bestimmungen sowie die zur Elementaranalyse erforderlichen Proben nimmt, so gibt man in der Uebereinstimmung der Ergebnisse viel mehr Sicherheit, das richtige getroffen zu haben, als wenn man etwa 100 Grm. zur Verbrennung verwendet, in Folge dessen aber nicht im Stande ist, die Verbrennungsprodukte und Rückstände genau zu bestimmen, so dass die Controle mit der Elementaranalyse fortfällt.

2) Eine Zusammenstellung der sonstigen, älteren Apparate zu Brennwerthbestimmungen gibt F. Fischer in seiner Chemischen Technologie der Brennstoffe S. 150.

Mechanisches Aequivalent der Wärme.

Das Gesetz von der Erhaltung der Kraft lehrt, dass Wärme in Werk (oder Arbeit) und Werk umgekehrt in Wärme übergeführt werden kann und es entspricht dabei 1 Wärmeeinheit 425 Meter-Kilogramm Arbeit. So oft durch Wärme Arbeit geleistet wird, verschwindet die erstere und zwar immer für 425 Arbeitseinheiten 1 Wärmeeinheit. Die Zahl 425 ist mithin das mechanische Aequivalent der Wärme (oder das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit). Die erste genaue Kenntniss des mechanischen Aequivalentes der Wärme verdankt man dem englischen Physiker Joule, der (1846 bis 1849) eine Reihe von Versuchen anstellte, bei denen er Wärme durch Reibung erzeugte und die hervorgerufene Wärmemenge mit der zu ihrer Erzeugung verwandten Arbeit verglich. Als Endergebniss aus diesen Versuchen stellte sich heraus, dass 1 Wärmeeinheit äquivalent ist mit 423,5 Meter-Kilogramm mechanischer Arbeit. Später versuchte Hirn in Colmar das mechanische Wärmeäquivalent durch Beobachtung des Nutzwerthes von Dampfmaschinen zu bestimmen. Er fand 427. Den Ausgangspunkt der mathematischen Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie bildet zuerst der von R. Clausius (in Bonn) ausgesprochene Satz, dass „in allen Fällen, wo durch Wärme Arbeit entsteht, eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärmemenge verschwindet oder verbraucht wird und dass umgekehrt durch Verrichtung einer eben so grossen Arbeit dieselbe Wärmemenge wieder erzeugt werden kann“.

Die Heizstoffe im Besonderen.

Das Holz.

Holz.

Das Holz besteht aus mehreren in ihrer Struktur von einander unterscheidbaren Theilen, welche auf dem Querschnitt sich in folgender Weise darstellen: Die Axe (das Mark) besteht aus einem lockeren, ziemlich regelmässig gestalteten Gewebe von Parenchymzellen, welche an vielen Stellen als Markstrahlen sich strahlenförmig bis zur Rinde erstrecken. Rings um das Mark liegt das Holz, ein Aggregat seitlich verwachsener Gefässbündel, welche aus den Holz- und den Gefässzellen bestehen. Um das Holz findet sich der Bast gelagert, zwischen Holz und Bast eine Lage äusserst dünnwandiger, mit einer trüben Flüssigkeit erfüllter Zellen, von welcher die weitere Entwickelung des Stammes ausgeht, indem die neu gebildeten Zellen theils nach Innen an die alten Holzzellen, theils nach Aussen an Bast und Rinde sich ablagern. Ueber dem Baste liegt nach Aussen eine Schicht Zellgewebe von eigenthümlicher Struktur der Zellen, welche mit dem Bast vereinigt die (meist phlobaphenhaltige) Rinde ausmacht, die im jungen Zustande noch mit der Oberhaut bedeckt ist. Die Markzellen zerreissen in der Regel beim späteren Wachsen der Pflanze, sterben ab und hinterlassen eine hohle Röhre. Die Holzzellen verdicken sich durch abgelagerte Cellulose; da dieses Wachsthum in die Dicke im Frühling sehr rasch beginnt, im Sommer und Herbst aber sich verlangsamt und zuletzt ganz erstirbt, so ist die Bildung von deutlich erkennbaren Jahresringen, welche sich durch ihre härtere, dichtere, im Herbste abgelagerte Schicht scharf vom folgenden Jahrgange unterscheiden, leicht zu erklären. Die Holzzellen sind nie auf den Wänden so verdickt, dass sich nicht im Innern wenigstens eine Höhlung wahrnehmen liesse, und ihre Berührung unter einander nie so vollständig, dass man nicht zwischen ihnen die sogenannten Intercellulargänge wahrnehmen könnte, welche in der Regel nur mit Luft gefüllt sind, bisweilen sind sie auch die Behälter eigenthümlicher Säfte, z. B. von Harz, Gummi u. a.

In den Holz- und Gefässzellen hat sich während des Lebens der Pflanze die meiste Cellulose abgeschieden; sie erscheinen daher mit den dicksten Wänden und bilden das eigentliche Holz. Je dicker die Wände der Holzzellen einer Holzart sind und je mehr Zellen in einem bestimmten Raume sich angehäuft haben, desto dichter und schwerer ist ein solches Holz; man nennt es hartes im Gegensatz zu solchem Holz, welches dünnwandigere Holzzellen in geringerer Anzahl in einem gleich grossen Raume enthält; letzteres heisst ein weiches Holz. Die verschiedenen Baumarten, deren Holz in Mitteleuropa als Brennmaterial benutzt wird, sind:

Laubhölzer:

Eiche *(Quercus pedunculata* und *robur)*	schlagbar im	50. bis 60. Jahre
Rothbuche *(Fagus sylvatica)*	„ „	80. bis 120. „
Hain- oder Weissbuche *(Carpinus betulus)* . . .	„ „	110. bis 120. „
Ulme oder Rüster *(Ulmus campestris* und *effusa)* .	„ „	20. bis 30. „
Esche *(Fraxinus excelsior)*	„ „	20. bis 30. „
Erle *(Alnus glutinosa* und *incana)*	„ „	20. bis 30. „
Birke *(Betula alba* und *pubescens)*	„ „	20. bis 25. „
Nadelhölzer.		
Weiss- oder Edeltanne *(Pinus abies)*	„ „	50. bis 60. „
Fichte oder Rothtanne *(Pinus picea)*	„ „	70. bis 80. „
Föhre oder Kiefer *(Pinus sylvestris)*	„ „	80. bis 100. „
Lärche *(Pinus larix)*	„ „	50. bis 60. „

Zu den harten Hölzern rechnet man: Eiche, Weiss- und Rothbuche, Ulme, Birke, Esche, zu den halbharten: Ahorn, Erle, Lärche, Föhre; zu den weichen: Fichte, Weisstanne, Linde, Aspe, Pappel, Weide.

Bestandtheile des Holzes.

Das Holz, welches ausser als Brennstoff und Nutzholz grosse wirthschaftliche Bedeutung durch seine Verwendung als Material zur Papierfabrikation erlangt hat, besteht im Wesentlichen aus der eigentlichen Holzfaser, kleinen Mengen von Saft- und Aschebestandtheilen und einer veränderlichen Menge hygroskopischen Wassers.

Holzfaser (Cellulose). Die reine Holzfaser, deren Herstellung S. 518 beschrieben wurde, ist nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt.

Der Pflanzensaft besteht zum grössten Theile aus Wasser und enthält organische und anorganische Substanzen theils aufgelöst, theils suspendirt. Technologisch wichtig ist die Thatsache, dass der Cambialsaft der Coniferen einen eigenthümlichen Stoff, das Coniferin enthält, aus welchem durch Spaltung das Vanillin, das aromatische Princip der Vanille, dargestellt werden kann. Die anorganischen Saftbestandtheile, welche nach dem Verbrennen des Holzes als Asche zurückbleiben, sind ihrer Qualität nach bei allen Holzarten gleich (S. 159). In der Praxis nimmt man an, dass der Aschengehalt der Brennhölzer durchschnittlich 1 Proc. betrage.

Der Wassergehalt ist im Allgemeinen bei den weichen Hölzern grösser als bei den harten. Man fand in 100 Gewichtstheilen des frisch gefällten Holzes:

Hainbuche .	18,6	Föhre . . .	39,7
Birke . . .	30,8	Rothbuche . .	39,7
Traubeneiche	34,7	Erle	41,6
Stieleiche .	35,4	Ulme . . .	44,5
Weisstanne .	37,1	Fichte . . .	45,2

Lufttrocknes Holz enthält 10 bis 15 Proc. Wasser.

Heizwerth des Holzes.

Die Brennbarkeit der weichen Hölzer ist grösser als die der harten; unter den weichen lassen sich die Nadelhölzer (wegen ihres Harzgehaltes) am leichtesten entzünden und brennen am besten fort. Den Nadelhölzern steht das Birkenholz sehr nahe. Die harzreichen Nadelhölzer geben die längste Flamme. Der Brennwerth der verschiedenen Hölzer ist bei gleichem Wassergehalt auch fast gleich.

Holzkohlen.

Holzkohlen. Wird Holz der trocknen Destillation unterworfen, so bleibt ein Theil des Kohlenstoffs als Holzkohle zurück. Werden die flüchtigen Produkte aufgefangen, so erhält man, wie S. 692 gezeigt, neben Gasen wesentlich Holztheer, Essig und Methylalkohol.

Zweck der Verkohlung.

Der gewöhnliche Zweck der Verkohlung des Holzes besteht darin, die in demselben enthaltenen Brennstoffe zu concentriren, sie durch bedeutende Verminderung des Gewichts und des Volumens transportabler zu machen und

dadurch ihren Markt zu erweitern, die Holzpreise zu steigern, einige für gewisse technische Anwendungen nachtheilige Eigenschaften des Holzes zu entfernen oder endlich auch Kohle zu anderer Benutzung als der gewöhnlichen zu erlangen, z. B. zur Pulverfabrikation. In allen diesen Fällen wird die Kohle als Hauptprodukt der Verkohlung angesehen. Bei der Theerschwelerei ist es vorzüglich auf die Gewinnung von Theer abgesehen und die dabei sich ergebende Kohle erscheint mehr nur als ein Nebenerzeugniss. Bei der Holzgasfabrikation werden endlich durch die Verkohlung nicht blos Holz und Theer, sondern auch die dabei sich entwickelnden brennbaren und leuchtenden Gase gewonnen und in einer Weise zur Entwickelung von Licht und Wärme benutzt, dass jedenfalls jene nicht als Hauptsache erscheinen. Die Verkohlung des Holzes im Walde kann entweder in regelmässigen auf verschiedene Weise aufgebauten Haufen, den Meilern und den Haufen, in beiden Fällen unter beweglicher Decke, oder unter unbeweglicher Decke in Gruben und Meileröfen vor sich gehen.

Meilerverkohlung. Unter einem Meiler versteht man einen aus grösseren Holzstücken zusammengeschichteten Haufen, welcher mit einer Decke von Erde oder Kohlenlösche (Kohlenstaub mit Erde gemengt) versehen ist. Die Holzscheite werden entweder fast senkrecht gegen die Axe des Meilers geneigt, oder man legt sie horizontal, in radialer Richtung von der Axe auslaufend. Im ersten Falle heisst ein Meiler ein stehender, im anderen Falle ein liegender Meiler. Die Axe des Meilers wird Quandel genannt. Behufs des Aufstellens des Holzes (Richten des Meilers) richtet man im Mittelpunkte der Meilerstätte eine dicke Stange, den Quandelpfahl oder, wenn mehrere Stangen angewendet werden, die Quandelstäbe auf. Die stehenden Meiler unterscheidet man als a) wälsche Meiler (Fig. 423), b) slavische Meiler (Fig. 424), und c) Schwartenmeiler (Fig. 425).

Richten des Meilers.

Ein wälscher oder italienischer Meiler (Fig. 423) hat als Quandel einen aus drei oder vier Stangen bestehenden Quandelschacht, in welchem die Stangen durch Holzspreise n auseinandergehalten werden, und besteht aus zwei oder drei Holzschichten (er ist zwei- oder dreischichtig); die conische Holzmasse wird durch horizontal gelegte Scheite abgerundet

Fig. 423.

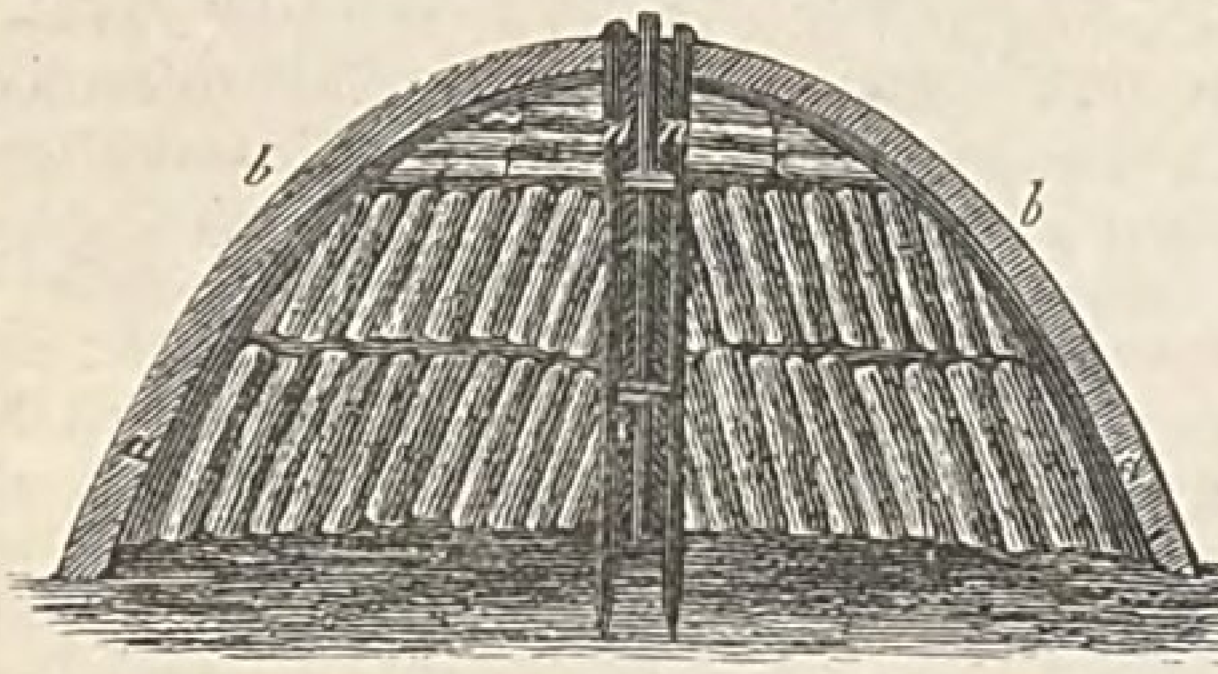


Fig. 424.

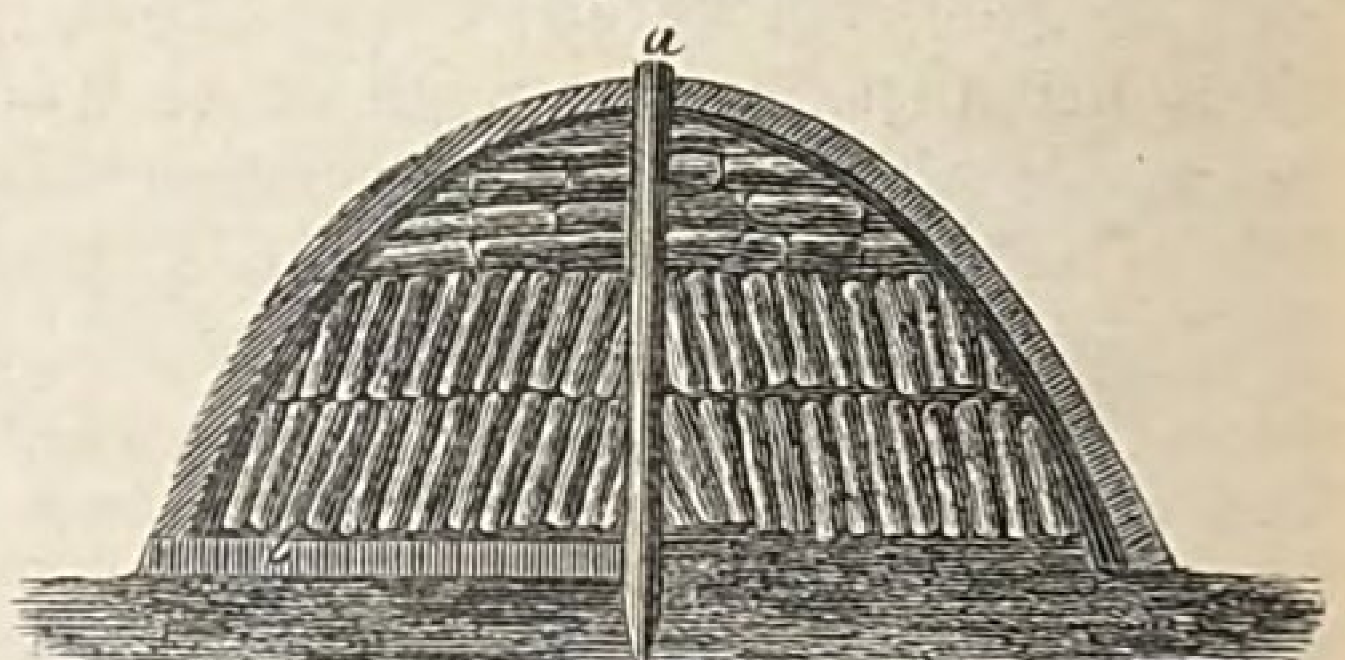
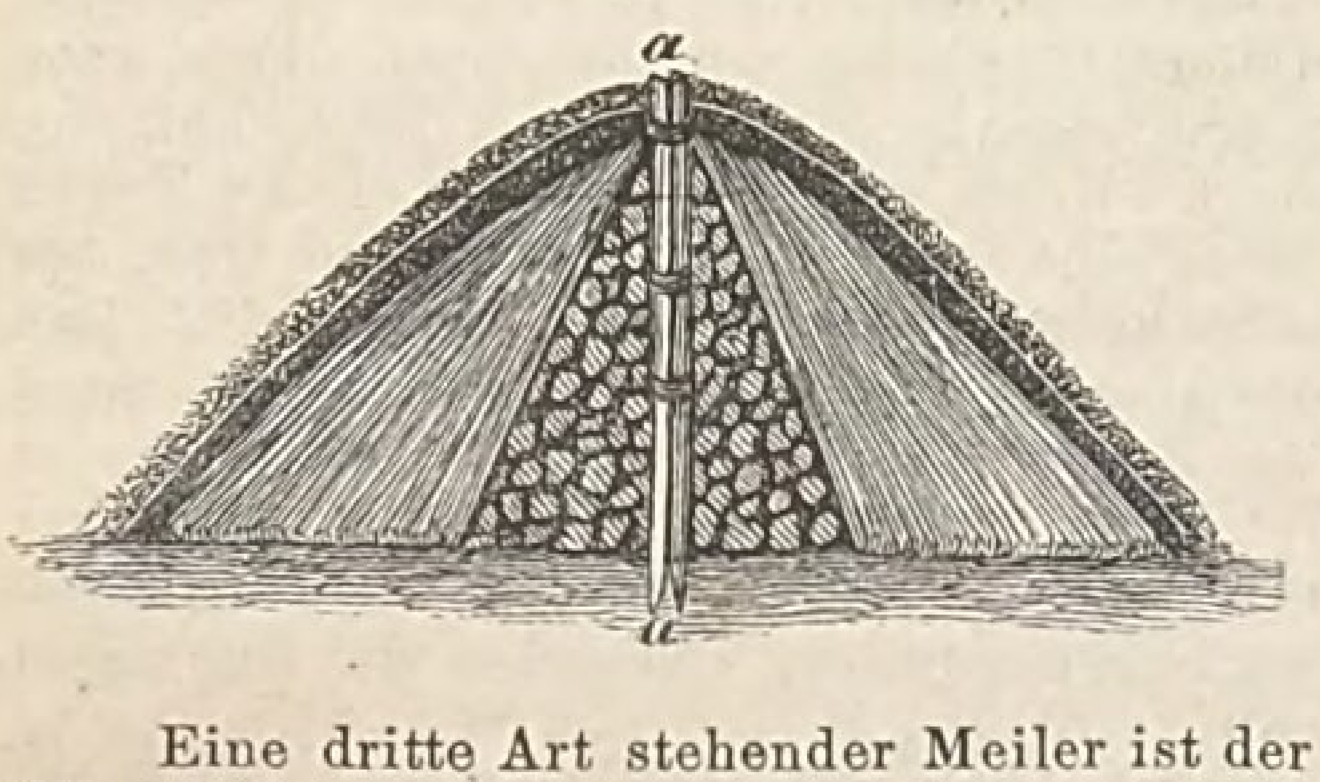


Fig. 425.



und der dadurch entstehende Aufsatz auf den eigentlichen Holzschichten heisst die Haube *(chemise)*. Im unteren Theile des durch die Quandelstäbe gebildeten Schachtes häuft man harziges Holz an, durch welches der Meiler in Brand gesetzt wird.

Der slavische Meiler (Fig. 424) unterscheidet sich von dem vorhergehenden durch den Quandel, der hier aus einem eingerammten Pfahl besteht, ferner durch die Zündgasse b, einen bis zum Quandel gehenden Kanal, durch welchen der Meiler entzündet wird.

Eine dritte Art stehender Meiler ist der in Norwegen gebräuchliche Schwartenmeiler (Fig. 425), aus Schwarten, d. h. unregelmässig geformten Brettern zusammengesetzt. Drei der grössten bilden den Quandelschacht a, um welchen Raum man brennbare Stoffe anbringt und darauf einen kegelförmig aufgeschichteten Haufen von grösseren Holzabfällen, mit leicht entzündlichen Stoffen untermengt, setzt. Dieser Haufen bildet den Kern des Meilers, an welchen die Schwarten gelehnt werden.

Die liegenden Meiler bekommen im Aeusseren die Gestalt der stehenden Meiler; die Scheite aber werden horizontal und radial in ein oder zwei concentrische Lagen eingelegt; die äussere Fläche wird parallel mit dem innern Holzkerne gemacht, welchen man zunächst um den Quandel herum in Gestalt eines Kegels aus aufrechtstehenden Scheiten errichtet. Der Quandel ist entweder Quandelschacht oder Quandelpfahl mit Zündgasse. Der gerichtete Meiler wird mit einer Decke von Erde versehen. Weil aber die lockere Erde zu leicht durchfallen und das Feuer ersticken würde, so muss man den Meiler, ehe man ihn mit Erde bewirft, noch mit einer Decke von Rasen oder Reissig, Moor, Haidekraut, Schilf, Tannennadeln, Laub u. dgl. versehen. Das Auflegen der Decke auf den Meiler geschieht nicht sofort vollständig, sondern der Meiler muss am Fusse bis zu einer Höhe von 18 bis 36 Centimeter vor der Hand unbedeckt bleiben. Die hierzu erforderliche Vorrichtung heisst die Rüstung oder Unterrüstung. Man versteht darunter eine rings um den Umfang des Meilers laufende horizontale Umfassung mit dürren Aesten, welche in hölzernen Gabeln (Rüstgabeln) liegen. Die Rüstung hat den Zweck, theils der Decke Halt zu geben, theils aber auch, den Dämpfen beim Anzünden des Meilers durch die Zwischenräume an der Sohle Ausgang zu gestatten. Man macht die Bedeckung (das Bewerfen, Schwarzmachen oder Schwärzen) aus Erde oder besser mit einem Gemenge von Lehm, Erde und Kohlenstaub und gibt ihr eine überall gleiche Dicke von 10 bis 15 Centimeter. Die Haube des Meilers erhält eine stärkere und dicht geschlagene Erddecke, weil sie der Wirkung des Feuers am meisten ausgesetzt ist. Dort, wo Winde dem Meiler nachtheilig werden können, muss er an der Windseite mit Windschauern, aus Brettwänden oder Hecken bestehend, versehen werden. — Wie schon angeführt, unterscheidet man zwei verschiedene Arten des Anzündens: 1) das Anzünden von unten geschieht durch die Zündgasse oder das Zündloch mittels einer Stange, der Zündstange und Zündruthe, an deren einem Ende ein brennender Strohwisch, Birkenschale oder dergleichen befestigt und zu dem Quandel hineingebracht wird; 2) das Anzünden von oben geht vor sich, indem man die im Quandelschacht enthaltenen Materialien anzündet, oder indem man in den Schacht zuerst glühende Kohlen und dann Kohlen und Brände darauf schüttet.

Kohlenbrennen. Bei dem eigentlichen Kohlenbrennen sind zu unterscheiden: 1) das Schwitzen oder Abblähen, 2) das Treiben, 3) das Zubrennen des Meilers. Der angezündete Meiler braucht zum Umsichgreifen des Feuers in seinem Innern eine weit grössere Luftmenge als ein schon längere Zeit angebrannter. Aus diesem Grunde ist der Fuss des Meilers im Anfange entweder ganz oder nur unvollständig bedeckt; durch die Ausbreitung des Feuers im Meiler entwickeln sich Wasserdämpfe, gemengt mit Produkten der trocknen Destillation des Holzes, welche sich an den kälteren Stellen des Meilers zum Theil verdichten und eine Durchnässung, ein Schwitzen derselben bewirken. Während des Schwitzens ist der Meiler dadurch gefährdet, dass in seinem Innern durch Mischen von Kohlenwasserstoffen mit atmosphärischer Luft sich knallgasähnliche Gemische bilden können, welche durch ihre Explosion ein stellenweises Abwerfen der Decke, selbst ein Bersten der Holzmasse bewirken können. Man nennt dies das Werfen des Meilers. Geringe und deshalb für den Meiler gefahrlose Explosionen haben nur ein „Schütteln" der Meilerdecke zur Folge. Durch die schnelle Ausbreitung des Feuers, theils durch das wirkliche Verbrennen eines Theiles des Holzes, theils endlich durch das Schwinden der Holzmasse als Folge der durch das Austrocknen und Verkohlen bewirkten Volumenverminderung, entstehen im Meiler hohle Räume (das Hohlbrennen). Diese hohlen Räume müssen sorgfältig ausgefüllt werden. Sobald die am Fusse des Meilers austretenden Dämpfe eine hellere Farbe zeigen, beginnt die Periode des Treibens. Der Zutritt der Luft muss jetzt verringert werden; zu dem Zwecke wird die locker gewordene Decke überall wieder an das Holz angeschlagen. Man nennt die Arbeit das Umfassen oder Umfangen des Meilers. So bleibt derselbe 3 bis 4 Tage ganz in Ruhe und sich selbst überlassen, indem bei fast gänzlichem Abschluss der Luft die Verkohlung in dem treibenden Meiler durch die hohe Temperatur des Kerns geschieht. Nach etwa 4 Tagen ist der grösste Theil des Holzes verkohlt, ausgenommen eine sich unterhalb der Haube rings um den Meiler ziehende mantelförmige Schicht, deren Dicke gegen den Fuss hin zunimmt. Das Feuer muss nun so geleitet werden, dass es von der Haube aus abwärts und vom Kerne gegen den Meilerumfang zu gehe. Diese Operation heisst das Zubrennen, je langsamer sie vollendet wird, desto reichlicher ist die Kohlenausbeute. Wird der Rauch der Zuglöcher hell und blau, so ist dies ein Zeichen der Gare; die Löcher müssen dann geschlossen werden. Nachdem das Garen des Meilers überall erfolgt ist, bleibt er etwa 24 Stunden lang zugedeckt und gegen den Luftzutritt geschützt zum Abkühlen stehen; darauf wird der Meiler abgeputzt und gelöscht. Gestübe und Decke werden mit der Krücke abgekratzt und dann wird das reine trockene Gestübe wieder auf den Meiler geworfen, damit es zwischen die Kohlen rinne und das Feuer ersticke. Nachdem der gelöschte Meiler 12 bis 24 Stunden gestanden hat, schreitet der Köhler zum Kohlenziehen oder Kohlenlangen.

Haufenverkohlung. Die Verkohlung des Holzes in Haufen oder in liegenden Werken

wird besonders im südlichen Deutschland, in Russland und Schweden angewendet, sie unterscheidet sich dadurch von der Meilerverkohlung, dass bei derselben das Holz allmählich theilweise verkohlt wird, während man die verkohlten Stücke sogleich zieht. Das Holz kommt dabei in runden Stämmen oder Kloben, sehr selten als Scheitholz zur Verkohlung. Die Meilerstätte bildet ein rechtwinkliges längliches Viereck, dessen vordere und hintere Seiten kürzer sind, als die beiden anderen. Von vorn nach hinten steigt die Stätte etwas und die beiden langen Seiten werden durch eine Reihe senkrecht stehender, starker hölzerner Pfähle dergestalt begrenzt, dass beide Reihen parallel laufen. Fig. 426 und 427 zeigen einen gerichteten Haufen und zwar Fig. 426 in der perspektivischen Ansicht und Fig. 427 im vertikalen Durchschnitte. Der Meiler wird umgeben durch Pfähle *a* mit Schindeln, die Löschdecke *h*, und hat einen am Fussende befindlichen, für das Anzünden aufgesparten Raum *b* (das Feuerhaus). In dem Maasse, als das Feuer vorrückt, werden die vorn erzeugten Kohlen schon gezogen, wobei der Köhler nur darauf zu sehen hat, dass sich das Feuer nicht ungleich fortziehe und dass das sogenannte Segel, der Rücken des Haufens, immer gerade oder auf die beiden Pfahlreihen senkrecht bleibe.

Fig. 426.

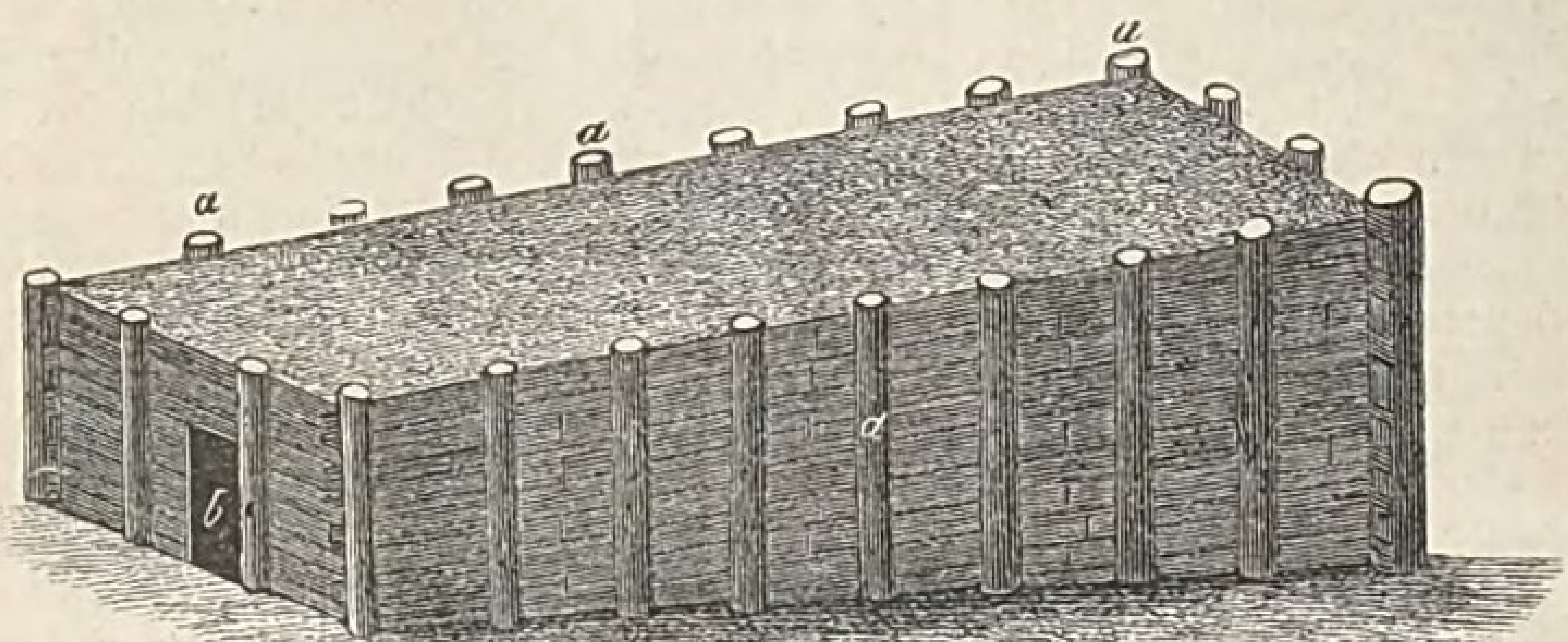
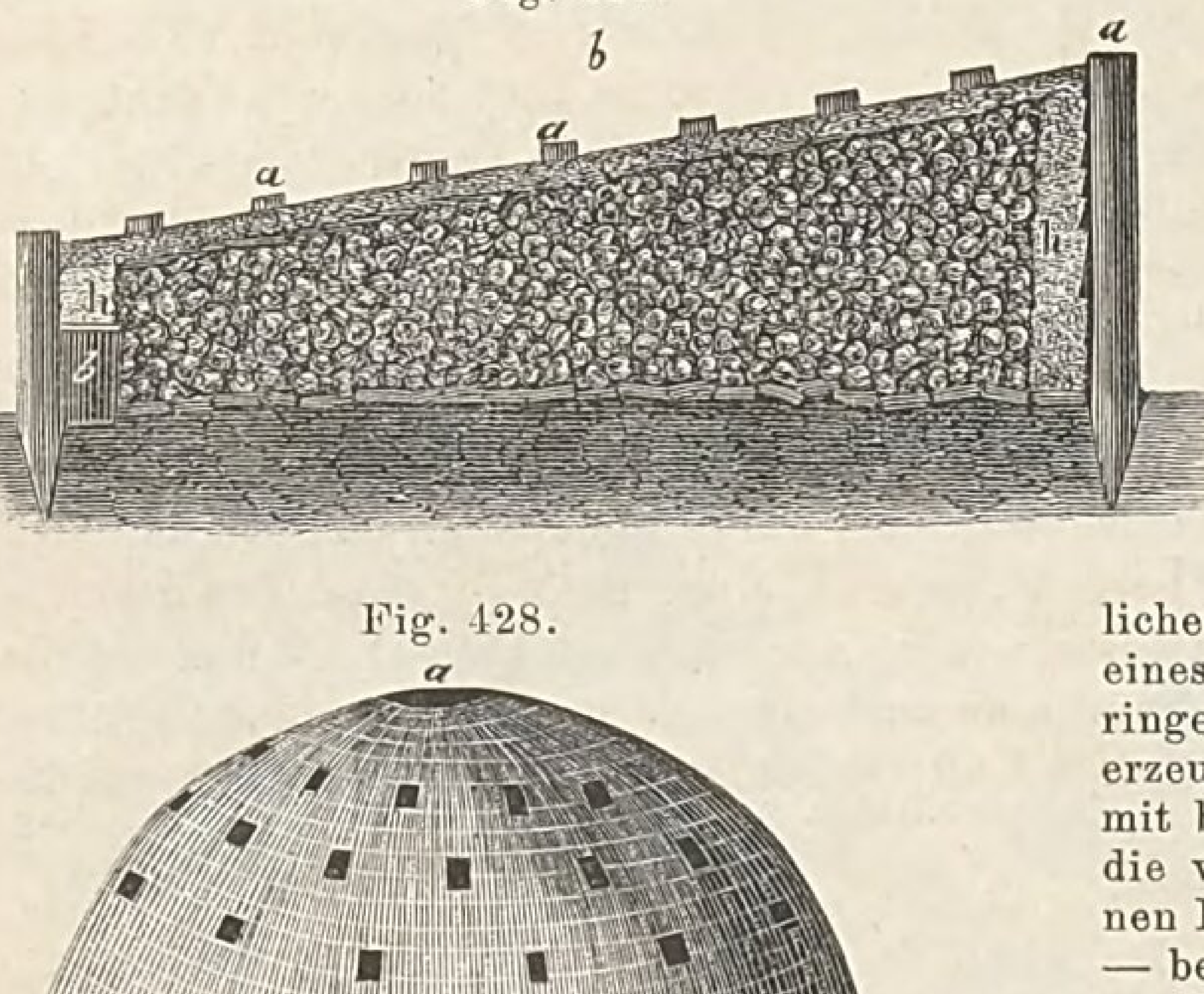


Fig. 427.



Verkohlung in Meileröfen.

Verkohlung in Meileröfen. Die Meileröfen sind als feststehende und gemauerte Meiler zu betrachten, in welchen genau so wie in den gewöhnlichen Meilern durch die Verbrennung eines Antheiles Holz im Innern durch geringen Luftzutritt die Verkohlungshitze erzeugt wird. Sie haben vor den Meilern mit beweglicher Decke das voraus, dass die verflüssigbaren Produkte der trockenen Destillation — Holzessig und Theer — besser und vollständiger abgeschieden werden können, dagegen soll die dabei gewonnene Kohle, was Menge und Güte betrifft, der Meilerkohle nachstehen. Man unterscheidet Meileröfen, welche hinsichtlich ihrer Form den eigentlichen Meilern und den Haufen entsprechen oder sich bereits den Verkohlungsöfen nähern.

Fig. 428.



Fig. 428 zeigt einen der einfachsten Meileröfen; die zu verkohlenden Scheite werden darin wie in dem Meiler stehend oder liegend aufgeschichtet. Das Holz wird entweder durch die Oeffnung *a* oder durch die Thüre *b* eingeführt; von der Thüre bis in die Mitte der Sohle geht die Zündgasse. Mit Ausnahme eines geringen Theiles der Thüröffnung und des Loches *a* werden alle Oeffnungen vermauert und erst bei dem Kohlenziehen wieder geöffnet. Nachdem das Holz genügend in Brand gerathen ist, werden *b* und *a* verschlossen. Die an dem oberen Ende des Meilerofens befindlichen kleinen Oeffnungen entsprechen den Rauchlöchern des Meilers. Bei dem Fig. 429 abgebildeten Meilerofen dienen die beiden Thüröffnungen *a* und *b* zum Eintragen des Holzes, *b* ausserdem auch zum Kohlenziehen, die Registeröffnungen befinden sich bei c und durch das eiserne Rohr *d* werden die flüchtigen Produkte in einen Verdichtungsapparat geleitet.

Während der Verkohlung sind *a* und *b* verschlossen. Der Theer sammelt sich grösstentheils auf der Ofensohle und fliesst in einen passenden Behälter. Unter der gewölbten Thüröffnung *b* befindet sich eine kleine Oeffnung, welche als Mündung der Zündgasse dient. Der Fig. 430 abgebildete Meilerofen ist so eingerichtet, dass der Zutritt der Luft durch den Rost *r* stattfindet. Das

Fig. 429.

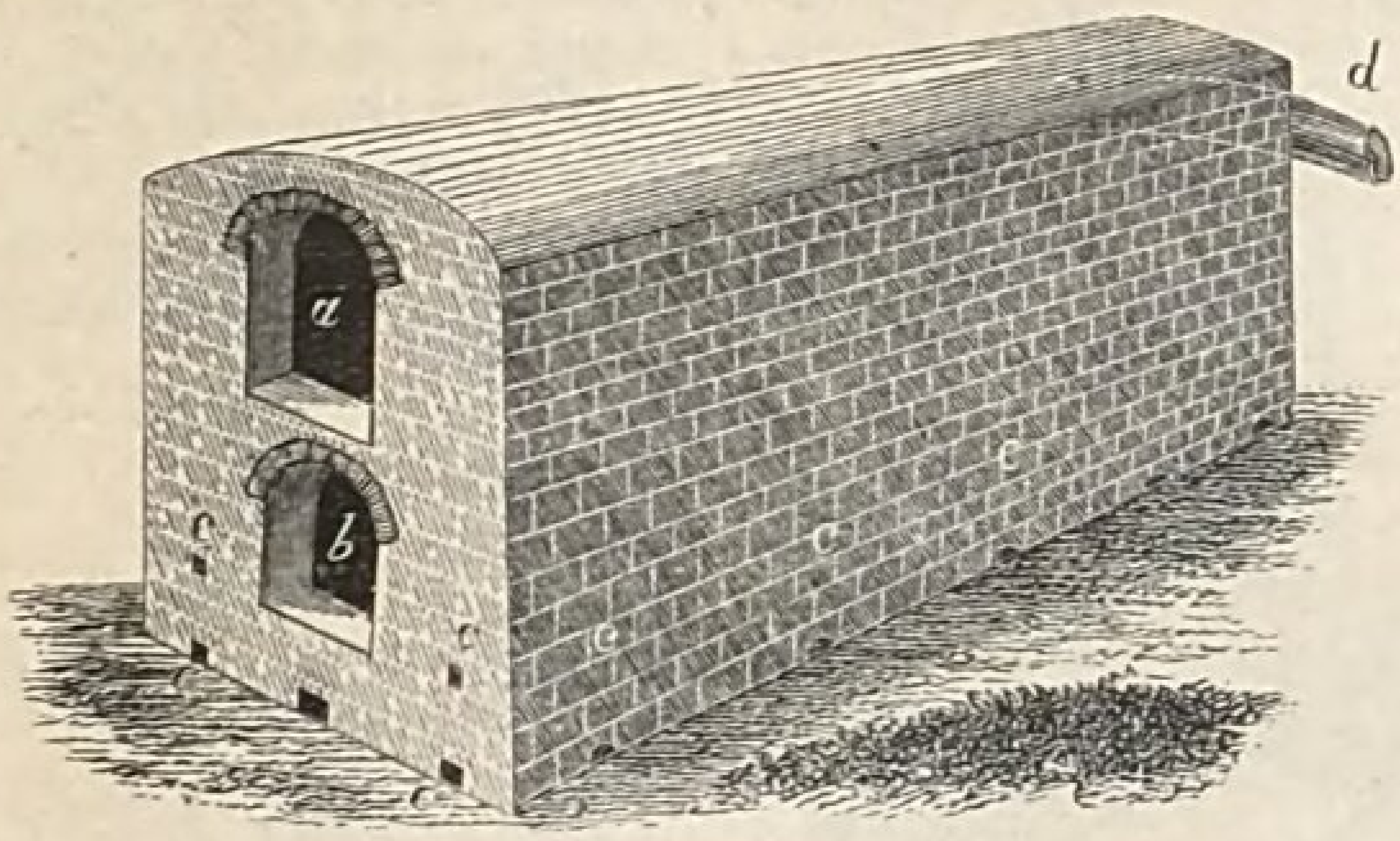
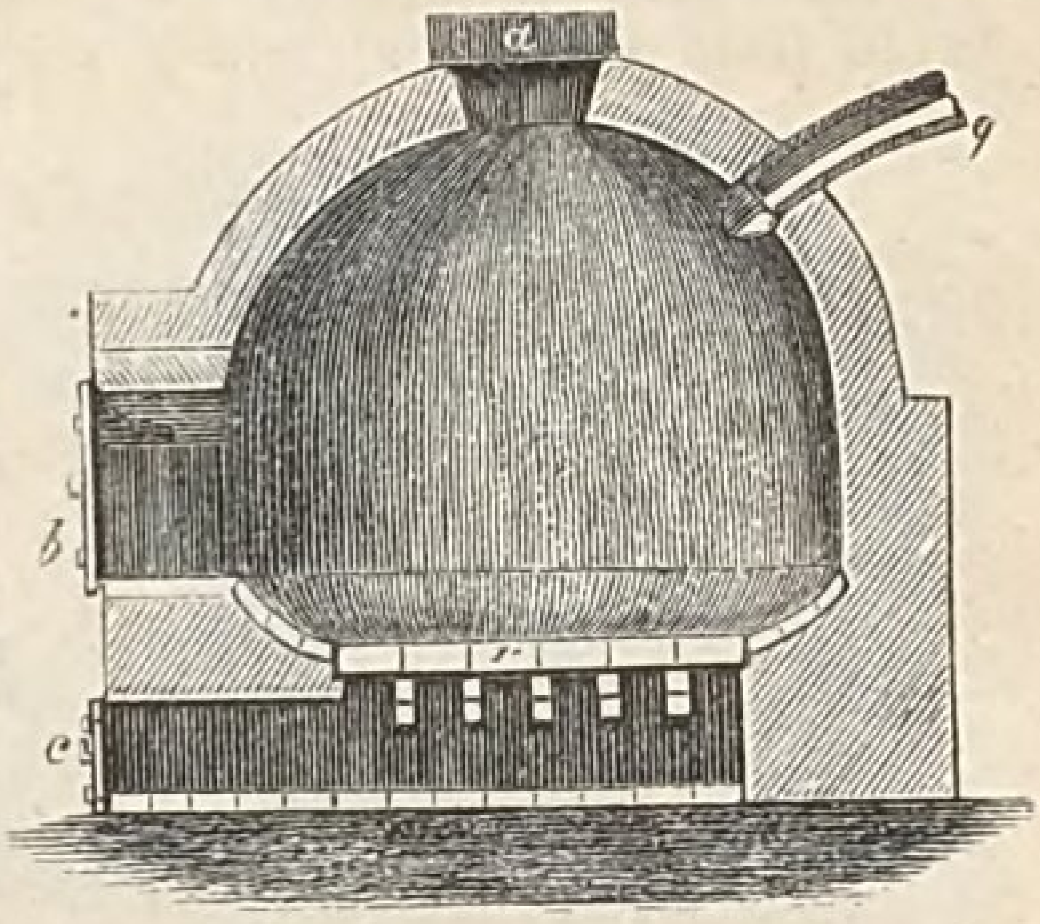


Fig. 430.

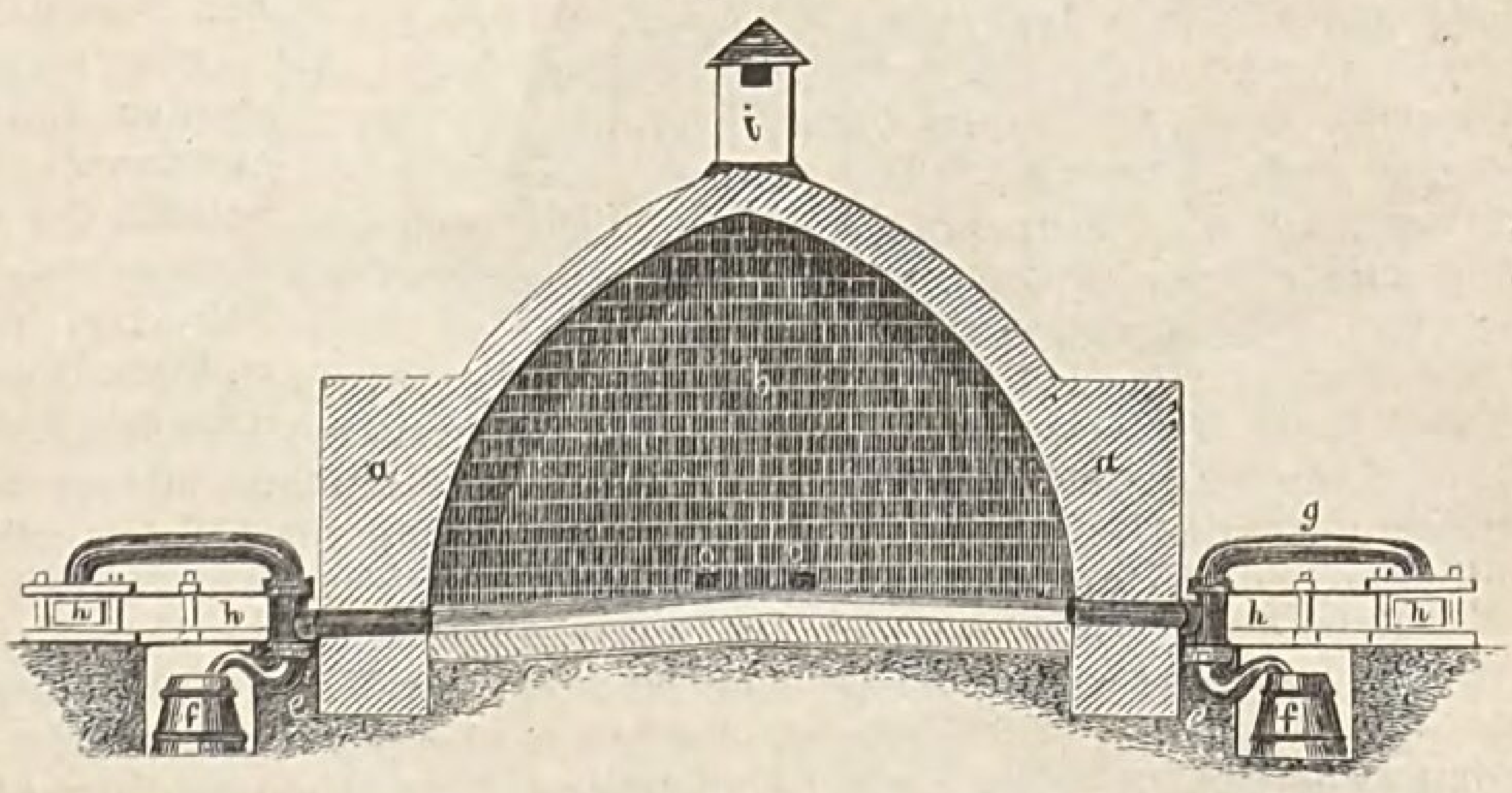


Eintragen des Holzes geschieht durch die Oeffnungen *a* und *b*; die flüchtigen Produkte entweichen durch Rohr *q*.

Ofenverkohlung. Ofenverkohlung (Ofenköhlerei). Die Verkohlung des Holzes im verschlossenen Raum ohne Zutritt der atmosphärischen Luft geschieht 1) in Retorten, 2) in Röhren oder in Cylindern, zuweilen mit erhitzter Luft oder mit Gichtgasen der Hohöfen oder mit Wasserdämpfen oder mit Anwendung von Gebläseluft.

Die Verkohlung des Holzes in Retortenöfen geht dadurch vor sich, dass man das in eisernen oder thönernen Retorten eingeschlossene Holz von aussen erhitzt und für den Abzug und die vollständige Verwerthung der flüchtigen Produkte Sorge trägt. In einzelnen Fällen ist die Theergewinnung, in anderen die Gaserzeugung Hauptzweck. In den Röhrenöfen geschieht die Erhitzung und Verkohlung der eingeschlossenen Holzmasse nicht von aussen, sondern von innen durch glühend gemachte eiserne Röhren, welche durch den Ofen hin- und hergezogen sind, ausserhalb mit einer Feuerung in Verbindung stehen und in eine Esse ausmünden. Anstatt diese heisse Luft und die Flamme durch eiserne Röhren zu leiten, kann man auch die eisernen Röhren beseitigen und das Holz ohne Weiteres durch die erhitzte Luft verkohlen, wenn man dafür sorgt, dass die Flamme und die heisse Luft so vollständig als möglich ihres Sauerstoffes beraubt sind. Hierdurch erspart man nicht nur die Röhren und beträchtlich an Brennmaterial, sondern bewirkt auch eine schnellere und gleichmässigere Verkohlung. Nach diesem Princip ist der von Schwarz construirte schwedische Verkohlungsofen eingerichtet. Fig. 431 zeigt den senkrechten Längendurchschnitt dieses Ofens. *b* ist der von dem Mauerwerk *a* umgebene Verkohlungsraum; durch die Oeff-

Fig. 431.



nungen *c* tritt die zur Verkohlung dienende Feuerluft in den Ofen. Die auf der geneigten Sohle verdichteten Flüssigkeiten treten durch eingemauerte Röhren durch die Heberröhren *e* in die Theerfässer *f*; die Dämpfe der flüchtigen Flüssigkeiten (Holzessig, Holzgeist u. dgl.) treten durch die Röhren *g* in die Verdichtungskästen *h*, welche letztere mit einer hohen Esse *i* (Fig. 432) in Verbindung stehen, die dem Apparat den erforderlichen Zug geben soll. Die Feuerherde haben keinen Rost. Die überwölbten Oeffnungen *d* dienen zum Eintragen des Holzes.

Fig. 432.

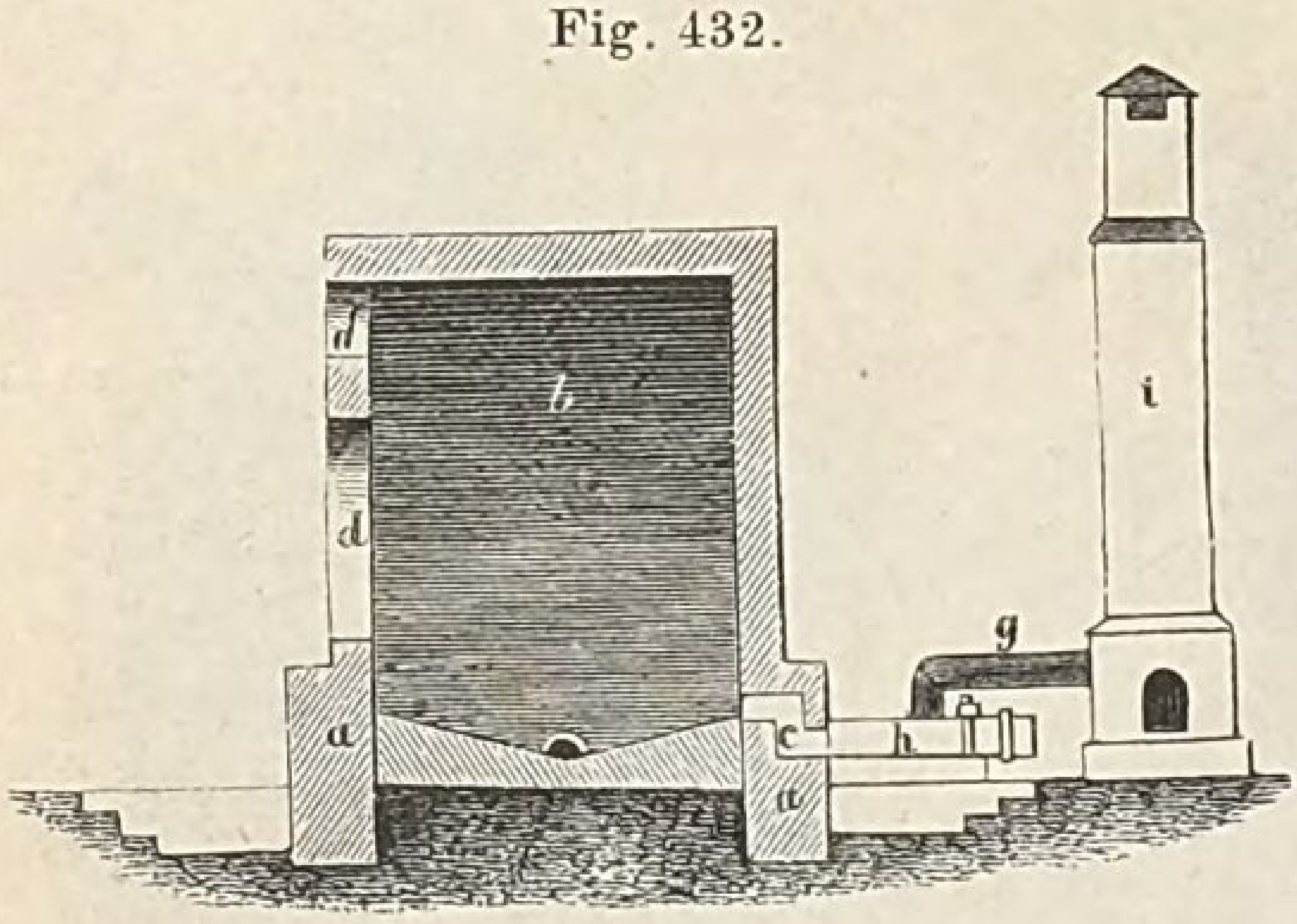
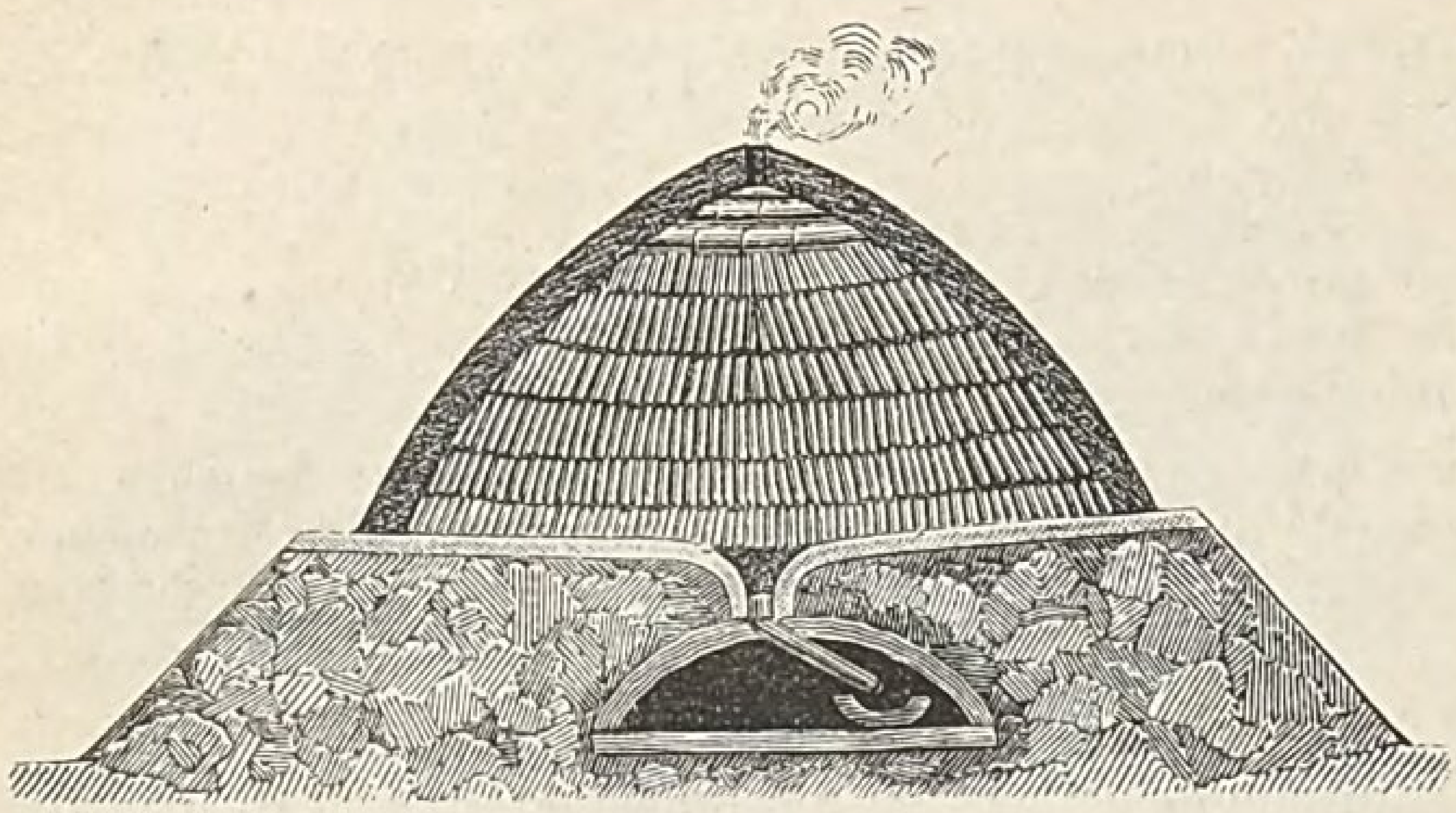


Fig. 433.

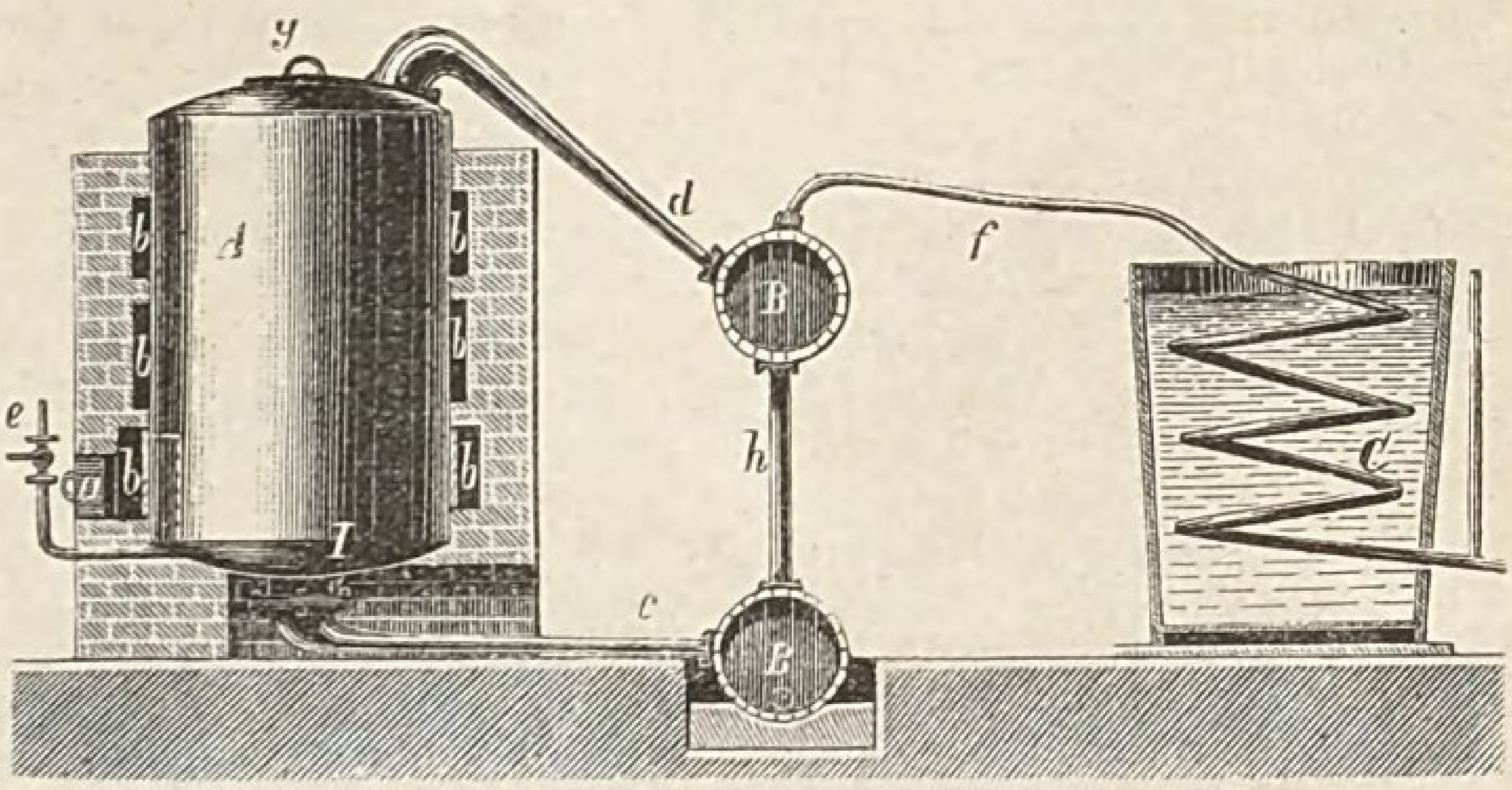


Verkohlung mit gleichzeitiger Theerproduktion. Ist der Hauptzweck der Holzverkohlung die Gewinnung von Theer, so bedient man sich mit Vortheil des in Russland üblichen Verfahrens. Nach der von Hessel (1861) gegebenen Beschreibung wählt man Stammkienholz (Brawica) und Wurzelholz (Luczina) und zwar von absterbenden Bäumen, welches mit der Hacke in Stücke gespalten und zum Aufbauen des Meilers benutzt wird. Die Meilerstätte (Fig. 433) ist trichterförmig und in der Mitte mit einer Einsenkung versehen; die ganze Fläche ist mit einem Thonanstrich überkleidet und mit Dachschindeln belegt, über welche der Theer der Mitte zufliesst, von wo aus er durch eine Röhre in ein im Boden befindliches Gewölbe in ein untergestelltes Gefäss abläuft. Das Kienholz wird in diesen Meilern stehend in 6 bis 8 Lagen übereinander aufgestellt, mit Stroh, Heu oder Mist bedeckt und hierauf mit Sand oder Erde überschüttet. Ist der Meiler beschickt, so zündet man an der Basis desselben an 40 bis 50 Oeffnungen Feuer an und verschüttet diese Oeffnungen mit Sand, sobald sich das Feuer im ganzen Meiler nach obenhin fortgepflanzt hat. Nach etwa 6 Tagen, während welcher Zeit unaufhörlich das Füllen fortgesetzt wurde, sinkt die Spitze des Meilers etwas ein und es zeigt sich eine hohe und starke Flamme. Nach 10 bis 12 Tagen beginnt man mit dem Abnehmen des Theeres, was jeden Morgen fortgesetzt wird. Das Schwelen dauert 3 bis 4 Wochen. Die Kohlenausbeute ist sehr gering. Da die Theerschwelerei in Meilern nichts weiter ist als eine langsame Verbrennung von aussen nach innen, der eine trockene Destillation und Theerbildung in der nämlichen Richtung vorausgeht, so sind die meisten Kohlen längst verbrannt, bis das Abschwelen den Kern des Meilers erreicht hat. — In Niederösterreich wird (nach Thenius) der Holztheer auf ähnliche Weise durch Meilerverkohlung und zwar zum grossen Theile aus solchem Holze der Schwarzföhre gewonnen, welches wenig oder gar keinen Terpentin mehr gibt. In Böhmen dagegen verwendet man zum Holztheer harzreiche Hölzer, namentlich Wurzelstöcke, welche viele Harztheile enthalten. — In Russland erhält man aus 100 Th. Kienholz 17,6 Th. Theer und 23,3 Th. Kohle.

Seit d. J. 1853 wendet man in Russland die ursprünglich in Schweden üblichen sog. Thermokessel an, welche in jeder Hinsicht der Meilerverkohlung vorgezogen zu werden verdienen. Nach der Beschreibung von Hessel besteht ein solcher Kessel *A*, dessen einzelne Theile Fig. 434 (S. 1003) zeigt, aus starkem Eisenblech und fasst ungefähr 8 Kubikmeter. Die Beschickung geschieht durch das Mannloch. Die Heizung geht aus der Feuerung *a* mit Hülfe der Züge *b* . . . um die Seitenwände. Um das zu destillirende Holz schnell auf 100° zu bringen, leitet man durch das Rohr *e* einen Dampfstrom in den Kessel. Der schon im Kessel sich an-

sammelnde Theer läuft durch das Rohr *c* nach der Sammeltonne *B*, während die Theerdämpfe durch *d* in den Sammler B^1 gelangen: was sich hier verdichtet, läuft durch *h* nach *B*, das dampfförmig Gebliebene wird in dem Kühlapparate *C* verflüssigt. Die brennbaren Gase werden in die Kesselfeuerung geführt. Ausser Theer erhält man bei Beginn der Destillation noch Terpentinöl und Holzessig. Die zurückbleibenden Kohlen, die man unter Anwendung von Wasserdämpfen löscht, entfernt man aus dem Kessel durch die Oeffnung *a*.

Fig. 434.



Eigenschaften der Kohle. Je nach der Art des Holzes, welches zur Darstellung der Holzkohle diente, unterscheidet man harte Kohle (Kohle von harten Hölzern) und weiche Kohle (Kohle von weichen Hölzern), welche letztere entweder Laubholz- oder Nadelholzkohle ist, je nach dem Grad der Verkohlung, die vollständig verkohlte Schwarzkohle, die durch unvollständige Verkohlung erhaltene Röst- oder Rothkohle, *(charbon roux)* und das weiter unten zu besprechende Roth- oder Röstholz *(bois roux)*. Nach der Grösse theilt man die Holzkohlen in:

1) Stück-, Grob-, Lese- oder Ziehkohlen, die grössten und dichtesten Stücke;
2) Schmiedekohlen, dichte Stücke, aber nur von Faustgrösse;
3) Quandelkohlen, aus der Nähe des Quandels, kleine undichte Stücke;
4) Kohlenklein, Kohlenlösche, Kläre, kleine Stücke und Staub;
5) Brände, rohe oder rothe Kohlen, unvollständig verkohlte Stücke.

Die Angabe der Kohlenausbeute dem Volumen nach kann sich entweder beziehen auf das wirkliche Volumen der Holz- oder Kohlenmasse, d. h. auf das Volumen der Masse nach Abzug der Zwischenräume, oder auf das scheinbare Volumen (Gemässvolumen) ohne Abzug der Zwischenräume.

Ueber die Gewichts- und Volumenveränderungen des Holzes beim Trocknen hat Frey (J. 1883. 1195) Versuche ausgeführt.

Holzart	Grün	Sommertrocken	Abgetrocknet	Ausgetrocknet		Dürr		Verkohlt		Procentuale Schwindung								
										Ausgetrocknet			Dürr			Verkohlt		
	Spec. Gewicht	Spec. Gewicht	Absolutes Gewicht Gramm	Spec. Gewicht	Gew.-Verlust Proc.	Spec. Gewicht	Gew.-Verlust Proc.	Spec. Gewicht	Gew.-Verlust Proc.	Achsial	Radial	Gesammt	Achsial	Radial	Gesammt	Achsial	Radial	Gesammt
Eiche . .	1,0745	0,9852	857,6	0,804	29,1	0,766	38,2	0,387	76,7	0,0	3,1	6,1	0,2	6,8	13,3	6	17	35,2
Esche . .	0,8785	0,8304	769,1	0,771	19,6	0,746	29,1	0,371	77,9	0,0	4,3	8,4	0,0	8,6	16,5	7	25	47,7
Buche . .	1,0288	0,8160	756,4	0,747	33,5	0,700	41,7	0,319	82,3	0,0	4,3	8,4	0,0	7,5	14,4	6,5	22	43,1
Kiefer . .	0,8734	0,7828	671,5	0,678	27,6	0,662	37,7	0,351	80,1	0,0	3,4	6,7	0,2	6,9	13,5	9	26,5	50,8
Ulme . .	0,9166	0,7502	626	0,635	35,5	0,595	42,6	0,284	81,9	0,3	3,4	7,0	0,1	5,9	11,5	9	20	41,4
Eibe . . .	0,9030	0,7106	686	0,696	24,6	0,642	35,3	0,262	76,2	0,0	1,1	2,1	0,5	4,3	8,9	10,5	8	19,6
Ahorn . .	0,9210	0,7044	674,3	0,637	33,1	0,604	40,3	0,247	81,4	0,0	1,7	3,4	0,0	4,5	8,9	8,5	13	30,7
Aspe . . .	0,8809	0,6398	481,3	0,515	46,1	0,463	54	0,179	86,3	0,4	3,8	7,8	0,3	6,1	12,1	7	15	32,8
Lärche .	0,7633	0,6112	.572,9	0,607	27,3	0,560	34,3	0,238	77,1	0,2	3,4	6,9	0,4	5,2	10,5	8,5	10,5	26,7
Weisstanne	0,8041	0,5878	543,5	0,529	37,3	0,510	43,8	0,214	81	0,0	2,3	4,6	0,4	5,7	11,4	10	11	28,7
Linde . .	0,7690	0,5810	483	0,505	41,6	0,484	47,7	0,240	84,1	0,0	5,7	11,1	0,1	8,8	16,9	8	25,5	48,9
Fichte . .	0,5266	0,4931	464,8	0,487	13,1	0,457	23,1	0,193	73,3	0,0	3,1	6,1	0,3	5,7	11,3	9	10,5	27,1

Das Material zu den Untersuchungen lieferten mittelstarke, 75- bis 100jährige Stämme, welche Anfangs Januar 1877 gefällt wurden. Die Waldparzelle war an einem Nordwestabhange am Jura, 750 bis 800 Meter über dem Meere gelegen; der Boden war gebildet aus Korallenkalktrümmern und Oxford-Mergel und mit einer ordentlichen Humusschicht bedeckt. Etwa 60 Centim. über dem Stocke wurden Stücke von passender Länge abgesägt und hierauf sofort von jeder Holzart 8 vollkommen genau gearbeitete Kubikdecimeter-Würfel hergestellt. Diese wurden gewogen. Aus den acht Wägungen wurde das mittlere Gewicht eines Kubikdecimeter und hieraus das specifische Grüngewicht für jede Holzart berechnet. Von diesen acht Würfeln wurden vier zur Verkohlung bestimmt, welche zugleich auch zur Erhebung der Gewichtsveränderung durch „Abtrocknen“ dienten, und je zwei zum „Austrocknen“ und „Ausdörren“, wobei die Wahl so getroffen wurde, dass das mittlere Gewicht in jeder Gruppe möglichst genau dem allgemeinen Mittelgewichte der Holzart entsprach. Zur Feststellung des Gewichtes des Holzes im „sommertrockenen“ Zustande wurden aus den halbentrindeten, an luftigen Orten nach Wagnerat liegen gebliebenen Resten Anfangs August noch je zwei Würfel verfertigt. Es erschien die Erhebung des Gewichtes in diesem Zustande deshalb wichtig, weil für mannigfache technische Verwendungen dieser Zustand die Regel ist. Dies war auch der Grund, weshalb in der Tabelle die Holzarten nach den in dieser Richtung ermittelten Gewichten geordnet erscheinen. Die Abtrocknung wurde erzielt, indem man die zur Verkohlung bestimmten Würfel ohne jede weitere Vorkehrung bis Mitte Juni liegen liess. Die Schwindung in diesem Grade der Trockenheit war noch unmessbar und konnte daher kein specifisches Gewicht sondern nur das absolute Gewicht erhoben werden. Der Zustand „ausgetrocknet“ wurde dadurch erreicht, dass man die betreffenden Würfel in einem Zimmer auf hohen Möbeln luftig aufschichtete. Der Raum wurde bis Ende April meist geheizt und Anfangs August dürfte der Zustand des Holzes ziemlich dem entsprochen haben, welchen man in der Regel als eine Folge des „jahrelangen Liegens unter Dach“ bezeichnet. Zur Herstellung des Zustandes „dürr“ wurden zuerst Versuche vorgenommen, das Holz chemisch trocken herzustellen. Da dies misslang, so brachte man die Würfel Anfangs Mai in den Darrraum der Parquettenfabrik am Sulgenbach bei Bern. Die Resultate dieser durch 2 Monate fortgesetzten Darrung bei allmählich steigernder Temperatur, welche in den letzten 14 Tagen bis 100° betrug, wurden an Ort und Stelle durch Messungen und Wägungen festgestellt. Zur Verkohlung bediente man sich der Apparate der Pulverfabrik in Worblaufen. Die Würfel wurden in eingemauerten Retorten verkohlt und nach vollendeter Verkohlung und Abkühlung an Ort und Stelle gemessen und gewogen.

Die Zusammensetzung der Holzkohle nähert sich, abgesehen von der Asche, umsomehr der des Kohlenstoffes, je höher die Temperatur beim Verkohlen war. Dem entsprechend ist auch der Brennwerth.

Die Roth- oder Röstkohle.

Da die vollständige Verkohlung des Holzes einen fast 40 Proc. betragenden Verlust von Brennstoff nach sich zieht, so hat man sich seit einer Reihe von Jahren bemüht, die Verkohlung des Holzes nur bis zu dem Grade fortzusetzen, bei welchem die Kohle noch eine schwärzlich braune Farbe zeigt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass, wenn das lufttrockene Holz etwa 60 bis 70 Proc. von seinem Gewicht verloren hat, man diejenige Kohle erhält, welche man Roth- oder Röstkohle (*charbon roux*) nennt. Sie liegt in der Mitte zwischen Holzkohle und gedarrtem Holz, leicht zerreiblich, locker, aber weniger porös. Ihre Brennbarkeit und Flammbarkeit sind bei weitem grösser als die der Schwarzkohle. Als Brennmaterial in Schachtöfen zu metallurgischen Zwecken ist die Rothkohle ein wichtiges Brennmaterial.

Rothholz.

Der Verein für chemische Industrie in Mainz producirt seit einer Reihe von Jahren ein Zwischenprodukt zwischen Holz- und Rothkohle, welchem der Name Roth- oder Röstholz (*bois roux*) gegeben wurde. Es wird aus Buchenholz dargestellt und ist das Nebenprodukt bei der Gewinnung von Essigsäure, Holzgeist, Aceton und Kreosot; wenn man von der braunen, zum Rothbraun neigenden Farbe absieht, hat es noch ganz das Ansehen des Holzes, ist aber weit entzündlicher als gewöhnliches Buchenholz. Es enthält im Mittel

Kohlenstoff	52,66	Proc.
Wasserstoff	5,78	„
Asche	0,43	„
Wasser	4,49	„
Sauerstoff	36,64	„

Torf.

Torf. Der Torf[1]) ist das Produkt der freiwilligen Zersetzung (Vermoderung) von Pflanzen, namentlich Sumpfpflanzen, in vielen Fällen gemischt mit Sand, Lehm, Thon, Kalk, Eisenkies, Eisenocker u. s. w. Torflager werden sich vorzüglich in solchen Orten bilden, welche zwar noch eine genügende Temperatur zur Entwickelung der Vegetation, aber vor allem stehendes Wasser besitzen, welches den Torf den grössten Theil des Jahres von der Luft abschliesst; es stauen sich die Wasser an und bilden Sümpfe, in denen die Sumpf- oder Torfpflanzen, vorzüglich folgende Arten wachsen: *Eriophorum, Erica, Calluna, Ledum palustre, Hypnum,* vor Allem aber *Sphagnum,* welche Pflanze zur Torfbildung sich vorzugsweise eignet, weil sie nie ganz abstirbt, sondern oben beständig fortwächst und sich verzweigt, während die älteren Theile vertorfen.

Die abweichende Beschaffenheit des Torfes ist theils von der Verschiedenheit der Pflanzen abhängig, aus denen er sich bildet, theils von der vollkommeneren oder unvollkommeneren Zersetzung der Pflanzen, theils auch von der Natur und der Menge der mit der Torfsubstanz sich vermengenden erdigen Theile. Es ist einleuchtend, dass der verschiedene Druck, welchem der sich bildende Torf unterliegt, auf die Dichtigkeit seiner Masse von Einfluss ist. Nach der Verschiedenheit der Pflanzen, aus welchen der Torf sich erzeugte, lassen sich unterscheiden: 1) Moortorf, zu welchem Sphagnumarten hauptsächlich das Material darboten; 2) Haidetorf, der besonders aus den Wurzeln und Stämmen der eigentlichen Haidepflanzen sich erzeugte; 3) Wiesentorf, aus Gras und Schilf gebildet; 4) Wald- oder Holztorf, der hauptsächlich aus dem Holze von Waldbäumen entstand; 5) Meertorf, der aus Tangen sich bildete. — Hinsichtlich seiner Gewinnung theilt man den Torf ein 1) in Stechtorf, welcher unmittelbar aus den Torfmooren in ziegelähnlichen Stücken ausgestochen wird; die Ziegel der obersten jüngeren und faserigen Schicht heissen Rasentorf, die der darunter liegenden schweren Moortorf; 2) Baggertorf und 3) Streich- und Presstorf werden aus breiförmiger Moormasse, deren weiche Beschaffenheit das Stechen nicht zulässt, gebildet oder gleich Mauerziegeln geformt. Ist die Masse zu dünnflüssig, wie es in Holland, Westfalen, auch im nördlichen Frankreich der Fall ist, so wird ein Theil des Wassers durch die sogenannten Baggernetze abgeseiht. Diese Operation nennt man das Baggern und den so erhaltenen Torf Baggertorf. Um dem Torf eine grössere Dichte zu ertheilen, wird er zuweilen durch besonders construirte Torfpressen gepresst und führt dann den Namen Presstorf. Der Wassergehalt von frischem Torf ist sehr beträchtlich; durch längeres Lagern kann er 45 Proc. von seinem ursprünglichen Gewichte verlieren. Nehmen wir an, dass die organische Masse des Torfes als bestehend betrachtet werden kann aus

Kohlenstoff	60 Proc.
Wasserstoff	2 „
Wasser	38 „

so besteht die beste Sorte von lufttrocknem Torf aus

fester Torfmasse (einschl. Asche) .	75 Proc.
hygroskopischem Wasser . . .	25 „

oder aus

Kohlenstoff	45,0 Proc.
Wasserstoff	1,5 „
chemisch gebundenem Wasser .	28,5 „
hygroskopischem Wasser . . .	25,5 „

Nach Wolff enthielten zwei Torfaschen aus der Mark (a u. b) und nach R. Wagner eine Torfasche von Presstorf aus Kolbermoor in Ober-Bayern (c):

1) *Literatur:* Die Torfindustrie und die Moorcultur. Von E. Birnbaum u. K. Birnbaum, Braunschweig 1880; A. Hausding, Die Torfwirthschaft Süddeutschland's und Oesterreich's, Berlin 1878; A. Vogel, Der Torf, seine Natur und Bedeutung, Braunschweig 1859.

	(a)	(b)	(c)
Kalk	15,25	20,00	18,37
Thonerde	20,50	47,00	45,45
Eisenoxyd	5,50	7,59	7,46
Kieselerde	41,00	13,50	20,17
Calciumphosphat mit Gyps .	3,10	2,60	
Alkali, Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w.			8,55

Entwässern des Torfes.

Die Brauchbarkeit und der Werth einer Torfart ist von ihrem Gehalte an Wasser und mineralischen Bestandtheilen abhängig. Die theilweise Entwässerung geschieht:

1) durch Trocknen an der Luft im Freien oder in Stadeln; der Torf enthält lufttrocken immer noch etwa 25 Proc. hygroskopisches Wasser;

2) durch Darren bei einer Temperatur von 100 bis 120°. Man wendet hierzu Darröfen oder Darrkammern an, welche entweder durch eine eigene Feuerung oder durch die verloren gegangene Hitze einer anderen Feuerung geheizt werden;

3) durch Pressen (von Pernitzsch 1821 zuerst angeregt); die dadurch zu erzielenden Vortheile sind vermindertes Volumen und grössere Festigkeit, daher bequemerer Transport, namentlich zu Wasser, wo die Transportkosten mehr dem Volumen als dem Gewichte nach berechnet werden, und Entwässerung. So einfach und sicher die Aufgabe des Torfpressens scheint, so überaus schwierig ist die praktische Ausführung. Das Pressen des Torfes ohne weiteres ist ohne grosse Abschwächung der Qualität nicht ausführbar, weil das durch Pressen entfernte Wasser werthvolle schlammige Torfbestandtheile mit sich fortführt. Wollte man diesen Uebelständen durch Anwendung siebartig durchlöcherter Formen in der Schleuder, durch Benutzung von Presstüchern oder Presssäcken u. dgl. auszuweichen suchen, so würde man sehr bald wahrnehmen, dass die Siebe sich bald verstopfen und die Tücher und Säcke bersten. Ferner zeigt sich, dass der Grad der Verdichtung oft der aufgewendeten Kraft nicht entspricht, weil der Torf, namentlich der Fasertorf und die aschenarmen Rasentorfarten nach dem Pressen an einem warmen und feuchten Orte aufbewahrt, sich leicht unter Volumenzunahme aufblättert. Endlich scheiterten fast alle Unternehmungen, welche das Pressen der frischen Torfmasse zum Zweck hatten, an den maschinellen Vorrichtungen. Dieser Weg ist daher fast überall verlassen (mit Ausnahme von Schleissheim bei München, wo man ihn jetzt noch, allerdings mit zweifelhaftem Erfolge, betritt). Der Gedanke, die Verdichtung des nassen Torfes durch chemisch-physikalische Stoffe, wie Natronlauge, Salzsäure, Alaun, gekochte Kartoffeln, Stärkekleister u. dgl. zu unterstützen, erwies sich in der Praxis gleichfalls als ein unfruchtbarer.

Es war ein wichtiger Fortschritt in der Geschichte der Torfgewinnung, als man die Ueberzeugung gewann, dass die rohe Torfmasse vor der Verdichtung eine Vorbereitung erheische, dass ferner die Presse erfolgreich nur zur Verdichtung des trocknen Torfes dienen könne. Die nasse Aufbereitung hat den Zweck, den Torf durch eine Art Schlemmung, wodurch nicht nur die groben Fasern, Wurzeln und Holztheile, sondern auch zum Theil die beigemengten Mineralstoffe entfernt werden, in einen feinzertheilten Brei zu verwandeln. In dem Torfwerke zu Staltach bei München wendet man folgendes, von Weber herrührendes Verfahren der Torfzerkleinerung an: Die im Torfmoore gestochenen Massen gelangen auf einer Eisenbahn zum Zerkleinerungswerk und werden mit Hülfe eines aus Brettchen bestehenden und auf zwei hölzernen Walzen laufenden, endlosen Bandes gehoben und der Maschine übergeben. Letztere ist ein stehender, unten verjüngter Cylinder, welcher in seinem Innern mit vier Reihen sichelförmiger Messer besetzt ist. In der Axe des Cylinders befindet sich eine durch Dampfkraft bewegte eiserne Welle, welche ebenfalls sichelförmige Messer trägt. Der zubereitete Torf kommt als ziemlich steife Masse aus dem Schneidewerk auf ein Tuch ohne Ende und wird darauf dem Trockenlokal zugeführt. — Aehnlich ist Schlickeysen's Torfmaschine, bei welcher man es durch andere Stellung der Messer und sonstige Einrichtung dahin gebracht hat, dass der Wasserzusatz zum Torf überflüssig ist, wodurch die Trocknung wesentlich erleichtert wird. — Die von Versmann (in London) construirte Torfaufbereitungsmaschine besteht wesentlich aus einem Trichter aus Kesselblech, in welches von oben nach unten kleine Löcher siebähnlich eingeschlagen sind. In dem Trichter bewegt sich ein eiserner Kegel, welcher am Umfange ein schneckenartig gewundenes Messer trägt. Wird nun der aufzubereitende Torf in den Zwischenraum zwischen Kegel und Trichterwandung geworfen, so wird der Torf durch den Kegel fein geschnitten und zugleich als Brei durch die Trichteröffnung gedrückt, der nun in Form von wurmförmigen Strähnen nach aussen tritt. Die gröberen Fasern, welche nicht durch die Löcher hindurch können, gelangen durch die untere Trichteröffnung in einen Kasten und können entweder als Brennstoff benutzt oder auch wieder auf den Trichter aufgegeben werden.

Im Haspelmoor (zwischen Augsburg und München) suchte man bis zum Jahre 1856 nach dem (älteren) Verfahren von Exter den Torf in einer Maschine zu zerkleinern, welche im

wesentlichen aus 0,5 Meter starken, mit Stacheln besetzten Walzen bestand; die Stacheln hatten eine Länge von 6 Centimeter und waren in zwei Reihen dergestalt angeordnet, dass sie gegen eine eiserne Platte mit stumpfen Rippen wirkte, welche zwischen die einzelnen Reihen von Stacheln eingreifen. Ueber die Walzen ergiesst sich während der Arbeit auf die Torfmasse Wasser aus einer Brause; die Torfstücke werden von den Stacheln vorwärts getrieben, von den Rippen zurückgehalten, dadurch zermalmt und mit dem übrigen Schlamm über die schräge Bühne in Kippwagen nach den Formplätzen geführt, wo sie geformt werden. Die zwischen den Stacheln zurückbleibenden Wurzeln und Latschen werden durch passende Vorrichtungen entfernt.

Nach dem Verfahren von Gwynne, durch welches zuerst im Grossen Presstorf oder *solidified peat* erhalten wurde, wird der Torf vorläufig in der Schleudermaschine getrocknet, dann zu einer Breimasse zermalmt, die durch Wärme vollends entwässert und darauf durch Mühlen in Torfklein verwandelt wird, welches endlich zum Formen in die mit Dampf geheizten Pressen gelangt. Von weit grösserer wirthschaftlicher Wichtigkeit ist die neue Exter'sche Methode der Presstorffabrikation, wie sie seit 1856 auf dem Haspelmoor und seit 1859 auch in einer Presstorffabrik zu Kolbermoor bei Aibling (Südbayern, an der von München nach Salzburg und Innsbruck führenden Bahn) ausgeübt wird. Auch diesem Verfahren liegt die Idee zu Grunde, die frische, in kleine Schollen zertheilte Torfmasse erst zu trocknen und dann unter der Presse zu formen. Die Darstellung des Presstorfes in Kolbermoor (so wie auch auf dem Staatswerke von Haspelmoor) beginnt mit der Gewinnung und dem Lufttrocknen des rohen Torfes. Nach der Trockenlegung der zu bearbeitenden Moorparzelle wird die Oberfläche von der Vegetation (in Südbayern namentlich die Legföhre) befreit und die entblösste Torfmasse zu einer ebenen Fläche ausgeglichen. Aus dem Torffeld wird nun mit Hülfe von durch Locomobilen in Bewegung gesetzten Pflügen, durch Eggen und zeitweiliges Wenden (wie beim Heumachen) der rohe Torf gewonnen. Das lufttrocken gemachte Torfklein wird mit einem Schneepfluge zusammengeschaufelt, durch einen Sammler auf Wagen gebracht und vom Moore in die Magazine geführt. Behufs der Verdichtung kommt der lufttrockne Torf in eine Zerkleinerungsmaschine, in welcher er feingerissen wird, und dann in den Trockenofen, und zuletzt mit einer Temperatur von 50 bis 60° in die Presse (eine einfach wirkende Excentrikpresse), in welcher die dunkelbraunen und glänzenden Torfziegel dargestellt werden. Presstorf aus dem Kolbermoor (a) und dem Haspelmoor (b) enthält:

	(a)	(b)
Asche	4,21	8,34
Wasser	15,50	15,50
Kohlenstoff	46,98	49,82
Wasserstoff	4,96	4,35
Stickstoff	0,72	26,99
Sauerstoff	27,63	
	100,00	100,00

Heizwerth des Torfes.

Der Brennwerth des Torfes ist sehr verschieden und hängt von dem Gehalt an Wasser, Asche und Sauerstoff ab; er ist im Allgemeinen am höchsten beim Pechtorf, am geringsten beim sog. Rasentorf[1]).

Neue Verwendung des Torfes.

Der Torf hat seit etwa 30 Jahren eine neue Anwendung dadurch gefunden, dass man seine Produkte der trocknen Destillation auf Paraffin, Torfkreosot, Solaröl verarbeitet. Die Gewinnung des Paraffins aus irländischem Torf im Grossen wurde schon 1849 von Reece versucht; fortgesetzte Versuche von Kane und Sullivan ergaben das Resultat, dass 1 Tonne (= 20 Ctr.) Torf ungefähr 1,36 Kilogrm. Paraffin, 9 Liter eines zur Beleuchtung geeigneten flüchtigen Oeles und 4,54 Liter eines fixen Oeles liefere, welches als Maschinenschmiere Anwendung finden könne. Nach Wagenmann liefert ein Torf von der Hebrideninsel Lewis 6 bis 8 Proc. Theer, und zwar 2 Proc. Photogen, 1,5 Proc. Solaröl und 0,33 Proc. Paraffin. Häufig wird der Torf in Generatoren zu Kohlenoxyd vergast. In Folge des hohen Stickstoffgehaltes einiger Arten ist der Torf ein höchst beachtenswerthes Material zur Darstellung von Ammoniak.

Torfkohle.

Torfkohle.

In vielen Gegenden Deutschlands steht die Verwendung des Torfes als Brennstoff in keinem Verhältniss zu den vorhandenen Torflagern; grosse Strecken

1) Vergl. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe.

Torfmoore liegen fast unbenutzt oder werden doch nicht in einem solchen Umfange ausgebeutet, als die vorhandene Menge und die Wiedererzeugung des Torfes gestatten. Der Grund davon liegt in der Unbequemlichkeit, welche mit der Verwendung des Torfes verknüpft ist: sein Volumen ist im Vergleich zu seiner Heizkraft meist ein sehr grosses, bei seiner Verbrennung erzeugen sich unangenehm riechende Produkte, welche den Torf zur Zimmerheizung wenig angenehm machen. Man suchte daher den Torf dadurch zu verbessern, dass man ihn in Torfkohle verwandelte. Die Zusammensetzung der Torfkohle ist wegen der schwankenden Zusammensetzung der Torfsorten eine sehr verschiedene.

Die Zusammensetzung der äussersten Glieder lässt sich auf folgende Weise ausdrücken:

Kohlenstoff	86	bis	34
hygroskopisches Wasser . .	10	„	10
Asche	4	„	56

Gute Torfkohle kommt in ihrem Heizwerth der Holzkohle sehr nahe, im übrigen steht sie in den meisten Fällen bezüglich ihrer Brauchbarkeit hinter der Holzkohle zurück, weil sie wegen ihrer geringen Dichtigkeit und der grossen Menge staubförmiger Asche kein intensives Feuer zu geben vermag. Der Benutzung in Schachtöfen steht ihre leichte Zerdrückbarkeit entgegen, indem sie sich leicht, namentlich in den tieferen Theilen des Schachtes, zu einer dichten Masse zusammenballt, welche der Gebläseluft den Durchgang erschwert und den Schmelzprocess in Unordnung bringt. Dagegen bedient man sich bei Herd-, Pfannen- und Kesselfeuerungen der Torfkohle mit Erfolg. Die aus verdichtetem Torf dargestellte Torfkohle hat eine so grosse Festigkeit und Dichtigkeit, dass dieselbe für den Metallurgen von Wichtigkeit werden kann, wenn ihre Herstellung ohne zu grosse Kosten ausführbar ist.

Braunkohlen.

Braunkohle. In ähnlicher Weise wie der Torf ist die Braunkohle[1]) ein durch nasse Vermoderung verändertes Holz, wobei jedoch der wesentliche Unterschied stattfindet, dass der Zersetzungprocess bei der Braunkohle viel weiter vorgeschritten ist, als beim Torfe. Berücksichtigt man allein die Eigenschaften, so lässt sich nicht wohl eine scharfe Grenze zwischen Braunkohle und Steinkohle ziehen; nur die geologischen und paläontologischen Verhältnisse des Vorkommens vermögen Anhaltepunkte für die Bestimmung einer fossilen Kohlenart zu liefern. Es lässt sich in dieser Hinsicht allgemein sagen, dass jede fossile Kohle, welche jünger ist als Kreide, und in Formationen über derselben vorkommt, Braunkohle zu nennen ist; jede Kohle, die in Formationen sich findet, welche älter sind als Kreide, ist als Steinkohle zu bezeichnen. Da der Stickstoffgehalt der Steinkohlen weit grösser ist als der der Braunkohlen so kann man darauf eine Reaction gründen, durch welche man Steinkohle in vielen (jedoch nicht in allen) Fällen leicht von Braunkohle unterscheiden kann. Letztere, in ihrer Zusammensetzung der Cellulose weit ähnlicher als die Steinkohle, liefert beim Erhitzen in einem Probirglase Dämpfe, die durch vorherrschende Essigsäure sauer reagiren, während bei gleicher Behandlung von Steinkohle, durch vorwaltendes Ammoniak und durch Ammoniakbasen (Anilin, Lepidin u. dgl.) ammoniakalisch reagirende Dämpfe sich bilden. Nach einer andern Probe soll man die zu untersuchende Kohle im fein gepulverten Zustande mit Kalilauge erhitzen; Steinkohle lässt die Flüssigkeit farblos, Braunkohle färbt sie meist durch Bildung von Kaliumhumat (und vielleicht auch Phlobaphen) braun, doch sind hiervon ausgenommen die Braunkohlen der nördlichen alpinen Tertiärformation, sobald sie den Charakter der Fettkohle annehmen. Nach den Versuchen von Schinnerer

1) Vergl. C. F. Zincken, Die Braunkohle, Leipzig 1878; Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, Braunschweig 1886.

und Morawski (1872) entsteht bei der Einwirkung schmelzender Aetzalkalien auf Braunkohlen neben anderen Produkten stets Brenzcatechin, welches wahrscheinlich als Zersetzungsprodukt der in den Braunkohlen enthaltenen Phlobaphene sich gebildet hat, die beim Schmelzen mit Alkali zunächst Protocatechusäure und später Brenzcatechin liefern.

Nach dem verschiedenen Zersetzungsgrade unterscheidet man mehrere Arten der Braunkohle: 1) die hellbraune fasrige Braunkohle (fossiles oder bituminöses Holz, Lignit) von dem Ansehen des Holzes, in dem nicht selten Stamm-, Ast- und Wurzelstücke deutlich erkennbar sind; 2) die Pechkohle, glänzend schwarze Stücke von muscheligem Bruche und äusserlich kaum oder nicht mehr kenntlicher Holzstruktur. Bei glänzendem Bruche nennt man sie Gagat (Jet)[1]. 2) die erdige Braunkohle oder Erd- oder Moorkohle ist, wie schon ihr Name andeutet, eine braune erdige aus gänzlich zerfallenem Pflanzenmoder bestehende Masse. Zur Theerschwelung (für Solaröl und Paraffin) geeignete Braunkohle findet sich in Deutschland (besonders in Preussen bei Weissenfels und Zeitz, Oschersleben, Saarau in Schlesien) und im Königreich Sachsen (in der Nähe von Borna), sie führt den Namen „Schmier- oder Schwelkohle“.

Sehr häufig findet sich in den Braunkohlen Schwefelkies (und zwar die rhombische Art als Vitriolkies). Ist in derselben die Menge der kiesigen und erdigen Bestandtheile überwiegend, so entsteht daraus die Alaunerde, mit welchem Namen auch ein mit Bitumen und Schwefelkies gemengter Thon bezeichnet wird. — Der Aschengehalt der Braunkohlen ist ein sehr verschiedener. Die Asche besteht wesentlich aus Thonerde, Kieselerde, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd. Das hygroskopische Wasser kann bei frisch geförderten Kohlen bis zu 50 Proc. steigen, beträgt aber im lufttrocknen Zustande durchschnittlich 20 Proc., so dass, wenn man den allerdings sehr schwankenden Aschengehalt unberücksichtigt lässt, lufttrockene Braunkohle etwa zusammengesetzt ist aus

Kohlenstoff	48 bis 56 Proc.
Wasserstoff	1 „ 2 „
Sog. chemisch gebundenem Wasser	31 „ 32 „
Hygroskopischem Wasser . . .	20 „

Anwendung der Braunkohle.

Die Anwendbarkeit der Braunkohle als Brennstoff ist beschränkter als die der Steinkohle, da sie für solche Zwecke, für welche die backenden Steinkohlen besonders brauchbar sind, nicht benutzt werden kann. Die Braunkohlen sind namentlich zu Rostfeuerungen, z. B. in chemischen Fabriken und Salinen, so wie als Heizmaterial für Stubenöfen brauchbar. Die erdige Art lässt sich indessen oft nur dann zur direkten Feuerung benutzen, wenn sie zuvor eingesumpft und in Formen, gleich den Ziegeln, meist mit Hülfe von Maschinen, gestrichen und getrocknet worden. Die Praxis hat gezeigt, dass frisch geförderte Braunkohlen den gelagerten vorzuziehen sind, indem letztere, selbst bei Abwesenheit von Schwefelkies, bei längerem Lagern unter dem Einflusse der Luft und der Feuchtigkeit eine langsame Zersetzung erleiden, wodurch sie an Heizkraft einbüssen. Eine wichtige Anwendung haben die Braunkohlen darin gefunden, dass man sie der trocknen Destillation unterwirft und den in den Schwelereien erhaltenen Braunkohlentheer auf Paraffin und Solaröl verarbeitet (S. 970). Erdige Braunkohle wird vielfach als Farbstoff verwendet.

Steinkohlen.

Steinkohlen.

Die Steinkohle[2]) (oder Schwarzkohle, houille, *coal*) ist nächst den Eisenerzen und dem Steinsalze das wichtigste anorganische Naturprodukt, welches der

1) Jet ist das englische Wort für Gagat und stammt durch das französische *jayet, jais* von dem griechischen *γαγάτες* her. Die besonders schöne tiefschwarze Braunkohle findet sich bei Whitby und in den Clevelandhügeln in England und dann in Frankreich in den Departements Aude und Hautes-Alpes. In Aude bestand bis in das 17. Jahrhundert hinein eine besondere Zunft von Jet-Rosenkranz-Drechslern (*patenôtriers en jais*). In Württemberg bestand früher zu Balingen und zu Gmünd Jetindustrie. Gegenwärtig ist Whitby als Gewinnungs- und Verarbeitungort des Jet berühmt. Es sind dort 1200 Arbeiter beschäftigt und der Umsatz der Jetschmuckgegenstände beläuft sich auf 1 200 000 Mark.

2) *Literatur:* E. Hartig, Untersuchungen über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens,

Bergmann aus der Tiefe zu Tage fördert. Die Eisenproduktion, überhaupt alle grosse Mengen Brennstoff verbrauchenden Gewerbe, würden nie die gegenwärtige Ausdehnung erreicht haben, wenn nicht die Steinkohle den erforderlichen Brennstoff geliefert hätte. Die Steinkohlen dienen zur Heizung, Beleuchtung und zur Produktion von Kraft (in der Dampfmaschine einestheils und anderentheils in der Gasmaschine). Wohlfeile Steinkohlen sind daher auch gleichbedeutend mit wohlfeiler Arbeitskraft und bilden somit eine der wichtigsten Grundlagen der heutigen Industrie. Dazu kommt noch der bedeutungsvolle Umstand, dass die Steinkohle durch die Verarbeitung der bei der Gasfabrikation auftretenden Nebenprodukte (Theer, Gaswasser u. s. w.) der Ausgangspunkt für die Herstellung der Theerfarben (aus Benzol, Anilin, Phenol, Naphtalin, Anthracen und Resorcin) und der für die Fabrikation der Düngerpräparate und vieler chemischer Präparate unerlässlichen Ammoniaksalze geworden ist.

Die Steinkohlen finden sich in den Formationen, welche älter sind als Kreide, namentlich in der nach ihr benannten Steinkohlenformation, im Keuper bis im Uebergangsgebirge in Ablagerungen, welche sich als zusammenhängende Gebiete und theils als grössere marine Becken, theils als Binnenmulden unterscheiden. Die Kohlenflötze zeigen sehr verschiedene Mächtigkeit von einigen Centimetern an bis zu der bauwürdigen Flötze, die mit ungefähr 0,3 Meter beginnt und 4 Meter und mehr noch erreicht. Die Mächtigkeit nimmt nach der Oberfläche meist ab und nach der Tiefe zu. In der Zeit, in welcher sich die Steinkohle bildete, mithin in der Epoche vor der Kreide, war die starr gewordene Kruste unseres Erdkörpers noch dünn und die Temperatur auf der Erdoberfläche so hoch, dass die Unterschiede im Klima und der Wechsel der Jahreszeiten sich nicht bemerklich machten; jedoch war die Abkühlung der Erdrinde weit genug erfolgt, um das Wasser aus der Luft in reichlicher Menge zu verdichten, so dass die Erdoberfläche allenthalben mit Wasser bedeckt war. Später fanden Hebungen der festen Erdkruste statt und dieselbe tauchte aus der allgemeinen Wasserfluth in Gestalt zahlreicher Inseln auf. So war der Boden beschaffen, auf welchem die Flora ins Leben trat, deren Reste die Kohlen sind. Man hat berechnet, dass der Kohlensäuregehalt der Luft damals siebenmal höher war als in der Gegenwart. Dieser Kohlensäurereichthum im Verein mit der Feuchtigkeit der Luft und der hohen Temperatur, die im Winter wie im Sommer, am Aequator wie an den Polen ungefähr die gleiche blieb, bildete ein gewaltiges Treibhaus, in dem niedere Pflanzen, Schachtelhalme, Farrn, Lycopodien, Sigillarien, Lepidodendren sich mächtig entwickelten. War nun einestheils die Erdkruste als Boden der Vegetation der Steinkohlenepoche für die Entfaltung der genannten Pflanzen sehr günstig, so war sie andererseits höchst unzuverlässig für ihren Bestand. Die Erdrinde schritt in ihren Erhebungen fort, aus den Inseln wurden Continente, viele Inseln unter Wasser und unter den Produkten der Verwitterung und Zerklüftung (Sand, Thon, Schlamm) begrabend, bis neue Vegetationen auf der Erdrinde entstanden, die abermals untergingen und endlich durch Abkühlung der Erdoberfläche, durch Abnahme des Kohlensäuregehaltes der Luft, den Wechsel der Jahreszeiten und den Unterschied in der Temperatur im Winter und Sommer die Bedingungen der Entstehung einer neuen Steinkohlenflora ausschloss. Die begrabenen Wälder aus der Epoche der Steinkohlenformation erlitten durch die hohe Erdwärme und die Last der auf ihr lagernden jüngeren Gebirgsformation eine Umänderung ihrer Masse; ein Theil davon entwich gasförmig, vielleicht hier und da Erdöl bildend, während der grösste Theil als kohlenstoffreiche Steinkohle zurückblieb. Die Regionen, wo wiederholt solche Kohlenbildungen vor sich gehen, sind die Kohlenbecken, während die einzeln hintereinander versenkten Vegetationen die Flötze bilden, die, wenn sie schmale Kohlenschichten bilden, Schnitzen, Säume oder Lagen genannt werden. Der Anthracit in seiner vollendetsten Form ist als dasjenige Produkt zu betrachten, in welchem der Zersetzungsprocess, durch welchen Braun- und Steinkohle sich bilden, sein Ende erreicht hat. Nachstehende Tabelle erläutert das Gesagte, da in derselben die Brennstoffe von dem Holze (der Cellulose) beginnend, nach dem Alter angeordnet sind. Die Brennstoffe sind hier frei von Wasser und von Asche gedacht:

Leipzig 1860; Geinitz, H. Fleck, und E. Hartig, Die Steinkohlen Deutschlands und anderer Länder Europas, 2 Bde. München 1865; F. Fischer; Chemische Technologie der Brennmaterialien, Braunschweig 1880/81; Pechar, Kohle und Eisen, Berlin 1878; Frantz, Deutschlands, namentlich Oberschlesiens Steinkohlen, Beuthen 1876; Th. Wiltshire, The History of Coal, London 1878; Thorpe, Coal, its History and Uses, London 1878.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Cellulose	52,65	5,25	42,10
Torf von Vulcaire	60,44	5,96	33,60
Lignit	66,96	5,27	27,76
Erdige Braunkohle	74,20	5,89	19,90
Steinkohle (secundäres Gebirge) . .	76,18	5,64	18,07
„ (Kohlenformation) . . .	90,50	5,05	4,40
Anthracit vom Lehigh (Pennsylvanien)	94,2	2,5	3,3
„ von der Isère (Frankreich) .	96,8	1,5	1,7

Bei dem durch die Ausbreitung der Dampfkraft und Abnahme des Holzes als Heizungsmaterial stark gesteigerten Verbrauch der Steinkohlen ist es von Interesse, einen Ueberblick zu gewinnen über die noch vorhandenen Steinkohlenschätze der Erde.

Die Hauptfundorte der Steinkohle sind in Europa und den Vereinigten Staaten von Amerika folgende: A. Europa: Deutsches Reich: Das pfälzer oder Saarbecken, welches sich von Forbach bis Kreuznach in die Länge 100 Kilometer und in die Breite 16 bis 28 Kilometer hinzieht; die bauwürdigen Flötze sind auf bayerischem, auf preussischem und zum kleinsten Theile auf Reichsgebiet; das Becken von Aachen und Lüttich mit der Eschweiler Mulde und der Bardenberger Mulde; das westfälische Becken (oder Ruhrbecken) bei Essen, Bochum und Ibbenbüren; das kleine Becken im Regierungsbezirke Merseburg (Wettin und Löbejün); das schlesische Becken, nach Galizien und Krakau reichend, am reichsten bei Waldenburg; in Sachsen die Kohlenlager bei Zwickau und im Plauen'schen Grunde bei Dresden, ausserdem kleine Flötze in Flöha und zu Würschnitz; in der bayerischen Provinz Oberfranken das Kohlenfeld Stockheim (die in der mittlern Tertiärformation am Rande der bayerischen Alpen bis Miesbach, Penzberg, Peissenberg u. s. w. eingelagerten Pechkohlen, in ihrem äussern Habitus den Steinkohlen so ähnlich, dass sie in Oberbayern überall als solche bezeichnet werden, sind nichtsdestoweniger Braunkohlen). — Oesterreich-Ungarn liefert, mit Ausnahme Böhmens und des südlichen Ungarn, weit mehr Braunkohlen als Steinkohlen. Am reichsten an Steinkohlen ist der westliche Theil von Böhmen, in welchem man drei grosse Becken unterscheiden kann: 1) die Brandauer Mulde am Erzgebirge, 2) die Pilsner Mulde und 3) die von Schlan (Prag); in Ungarn finden sich die Becken von Fünfkirchen und Steierdorf, im Banat und an der Militärgrenze das Becken von Drenkowa und Reschitza; endlich sind erwähnenswerth die Siebenbürger Becken und die in Istrien und Dalmatien. — Frankreich hat ausgedehnte Kohlenbecken. Die bedeutendsten Becken sind: 1) das der Loire (St. Etienne und Rive de Gier); 2) das von Valenciennes; 3) das von Creuzot und Blanzy (Saône und Loire); 4) das von Aubin (Aveyron); 5) das von Alais (Gard). — Belgien ist mit Steinkohlen reich gesegnet; die Steinkohlen führenden Distrikte nehmen etwa $^1/_{30}$ von der Gesammtfläche des Landes ein; die wichtigsten Becken sind: 1) das von Lüttich (in das deutsche Becken von Aachen übergehend); 2) das von Charleroi und Namur (das Sambrebecken); 3) das von Mans. — Grossbritannien: Die Steinkohlenformation bedeckt in England, Schottland und Irland $^1/_{10}$ der Gesammtfläche des Landes. Die Lager und Becken liefern, in Procenten ausgedrückt, folgende Steinkohlenmengen: im Norden (Schottland) 13, im Osten (Newcastle) 42, im Westen (Lancashire) 28, im Süden (Wales) 15, in Cumberland 2 Proc. Nach einer Berechnung werden die vorhandenen Kohlenlager Englands, die jetzige Produktion als Maassstab angenommen, in 960 Jahren noch nicht ausgebeutet sein, obgleich anderseits Stephenson i. J. 1863 behauptete, dass der englische Vorrath von Kohlen in etwas mehr als 100 Jahren erschöpft sein würde. — Die Steinkohlenproduktion in Spanien, Italien, Russland und Schweden ist eine untergeordnete. B. Amerika. Von den amerikanischen Kohlenfeldern sind besonders die Vereinigten Staaten auch für europäische Industrieverhältnisse von Bedeutung. Durch geologische Revolutionen wurde das unermessliche Kohlengebiet, das sich einst von Canada bis zum Golf von Mexiko erstreckte, zerstört und zerrissen, so dass jetzt nur die Reste von vier isolirten Kohlendistrikten in der Union bestehen: 1) das apalachische Kohlenfeld mit einem Inhalt von 150000 Quadrat-Kilometern erstreckt sich in Form eines langen Dreiecks vom Norden Pennsylvaniens in südwestlicher Richtung bis in die Mitte Alabamas; 2) das Illinoiskohlengebiet erstreckt sich in Form einer Ellipse, deren Axen von Jowa bis Kentucky und von St. Louis bis in die Nähe von Indianopolis reichen und 94000 Quadrat-Kilometer umfassen; 3) das westliche Kohlensystem beginnt jenseit des Mississippi und bedeckt den Westen von Jowa, einen Theil von Nebraska, zieht sich durch das Indian-Territory bis in die Mitte von Texas. Die Produktion an Steinkohlen in der Union ist so ziemlich der des deutschen Reiches gleich.

Accessorische Bestandtheile der Steinkohlen.

Unter den Verunreinigungen der Steinkohlen ist erwähnenswerth der Schwefelkies, welcher entweder als eigentlicher tesseraler Schwefelkies oder als rhombischer Strahl- oder Vitriolkies eine zwar gewöhnliche, aber unliebe Beimengung desselben bildet, indem er durch seinen Schwefelgehalt die Kohle zu gewissen Feuerungs-

zwecken untauglich macht, theils durch seine Vitriolescirung die Kohle auflockert und zersprengt, sogar Selbstentzündungen der Flötze und Lager verursachen kann. Nächst dem Schwefelkies erscheinen nicht selten Bleiglanz, Kupferkies und Zinkblende. Alle diese Sulfurete sind wohl aus den entsprechenden Sulfaten entstanden, welche, in Wasser gelöst, die Steinkohlenflötze durchdrangen und durch die Einwirkung der organischen Substanz reducirt wurden. Von erdigen Mineralien sind besonders Kalkspath, Braunspath, Gyps, Baryt, Schieferthon, der thonige Sphärosiderit und der Kohleneisenstein oder Blackband (ein inniges Gemenge von Eisenspath, Kohle und etwas Kieselthon), eines der wichtigsten Mineralien der carbonischen Formation, zu erwähnen.

Eintheilung der Steinkohlen. In technischer Hinsicht theilt man die Steinkohlen nach ihrem Verhalten beim Erhitzen und nach der Ausbeute und der Beschaffenheit der sich bildenden Koks ein in: 1) Backkohlen, deren Pulver, in einem Tiegel erhitzt, schmilzt oder zu einer gleichförmigen glatten, metallglänzenden Masse zusammenbackt; 2) Sinterkohlen, deren Pulver nur zu einer festen Masse sich vereinigt, ohne eigentlich zu schmelzen; 3) Sandkohlen, wenn das Pulver beim Erhitzen keinen Zusammenhang erhält. In England unterscheidet man nach der Benutzung drei Sorten Kohle, nämlich 1) Gaskohle *(gaz coal)*, 2) Hauskohle oder Hausbrand (*household coal*), 3) Dampfkohle *(steam coal)*.

Wenn wir diese Eintheilung beibehalten, so zeigt die elementare Zusammensetzung, verglichen mit ihrem chemischen und physikalischen Verhalten, dass die Backkohlen entweder ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Bitumen enthalten, oder, was wahrscheinlicher ist, dass eine solche Verbindung bei höherer Temperatur aus ihnen sich bilde; dass die in den Sinterkohlen vorhandene grössere Sauerstoffmenge die Menge dieses Bitumens verringert, aber seine Bildung nicht verhindert. Bei den Sandkohlen bildet sich dieses Bitumen in noch geringerer Menge. Neuere Untersuchungen jedoch bestätigen diese Ansicht nicht, dass mit der Zunahme des Sauerstoffs die Eigenschaft des Backens abnehme und die sauerstoffärmsten Kohlen stets Sandkohlen seien. Es sind Steinkohlen gefunden worden, die fast gleiche Zusammensetzung, aber trotzdem ein sehr verschiedenes Verhalten in der Hitze zeigen.

Anthracit. Der Anthracit oder die Kohlenblende ist als dasjenige Produkt des Zersetzungsprocesses, durch welchen überhaupt Steinkohlen gebildet werden, zu betrachten, in welchem jener Process sein eigentliches Ziel und Ende erreicht hat. Der Anthracit findet sich im Uebergangsgebirge vorzugsweise zwischen den Schichten des Thonschiefers und der Grauwacke, sowie zwischen Glimmerschiefer und auf solchen Gängen, welche jene Formation durchsetzen. Er ist tiefschwarz, spröde, von muschligem oder doch unebenem Bruche, brennt mit wenig leuchtender, rauchloser Flamme, erweicht im Feuer nie, decrepitirt aber häufig darin. Jacquelain erhielt bei der Analyse folgender Anthracite nachstehende Resultate:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche
aus Swansea	90,58	3,60	3,81	0,29	1,72
„ Sablé	87,22	2,49	1,08	2,31	6,90
„ Vizille	94,09	1,85	„	2,85	1,99
„ dem Isère-Dep. . .	94,00	1,49	„	0,58	4,00

Man hat die Brauchbarkeit des Anthracits als Brennmaterial lange Zeit verkannt. Er lässt sich indessen bei zweckmässiger Behandlung, besonders bei kräftigem Gebläse, vortheilhaft auf mannichfache Weise benutzen. Seinen Vorrang vor jedem andern Brennmaterial verdankt der Anthracit seiner Reinheit und Härte, der Unverwitterbarkeit, dem hohen Heizwerth und der rauchfreien Verbrennung. In Swansea und in den westlichen Küstenstaaten der Union, namentlich längs des Flusses Lehigh in Pennsylvanien, verwendet man seit dem J. 1839 den Anthracit als Reductionsmittel der Eisenerze in Hohöfen (Anthracithohöfen). Man benutzt ausserdem den Anthracit beim Kalkbrennen, Ziegelbrennen, in Salinen, selbst für häusliche Zwecke als Brennmaterial. Seit 1875 hat man in Swansea den Anthracit in Koks überzuführen gesucht, indem man ihn vorher mit Backkohle und Koks gemengt, zerkleinerte.

Backkohle. Die Backkohle ist ausser ihrem Verhalten in der Hitze, wobei die zerriebene Kohle zusammenbackt und ein dichtes, geflossenes Koksstück bildet, durch dunkelschwarze Farbe und leichte Entzündlichkeit charakterisirt. Wegen ihres grossen Wasserstoffgehaltes lässt sich diese Kohle leichter entzünden als die übrigen beiden Steinkohlensorten und geben aus diesem Grunde die längste Flamme. Sehr stark backende Kohlen eignen sich für sich allein für Flammenfeuer nicht, weil sie in Folge ihres starken Aufblähens den Rost verstopfen und dadurch den Luftzug hindern, und weil sie wohl eine schnelle, aber keine anhaltende

Hitze geben. Dagegen ist Backkohle besonders gut anwendbar zum Schmieden des Eisens (Schmiedekohle, *charbon de forge*, *houille maréchale*, *smith coal*); weil sie während des Brennens zu einer Masse zusammensintert, durch welche die Gebläseluft zusammengehalten, die Wärmewirkung gesteigert und an Brennmaterial gespart wird. — Die Sandkohle ist die geringste Kohlensorte; sie ist sehr sauerstoffreich, schwindet stark beim Verkoken und hinterlässt aus kleinen Stücken bestehenden, sandigen Koks. Sie wird vorzugsweise in Fällen angewendet, wo es sich weniger um die Art des Feuers, als um möglichste Billigkeit handelt, wie beim Ziegel- und Kalkbrennen. — Die Sinterkohle hat eine mehr ins Eisengrau gehende Farbe; Oberfläche und Bruch sind oft sehr glänzend. Sie ist weit schwieriger entzündlich als die Backkohle und enthält häufig viel Schwefelkies; sie eignet sich zur Entwickelung von schneller und zugleich anhaltender Hitze und passt deshalb für den Flammen- und Schachtofenbetrieb, für Tiegelschmelzungen, für Kesselfeuerungen u. s. w. Bei der Verkokung verändern sie ihr Volumen nur wenig, sinken im Koksofen schwach zusammen und geben bei wenig Gasausbeute auch lockeren gesinterten Koks. An die Sinterkohlen schliessen sich gewisse Anthracite an, obgleich die eigentlichen Anthracite als natürlicher Koks ausser aller Beziehung zu dem Verkokungs- und Entgasungsprocesse stehen.

C. Hilt (J. 1873. 959) fand bei seinen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und den technischen Eigenschaften der Steinkohlen, dass die so verschiedenen Eigenschaften der Kohlen fast ausschliesslich auf den wechselnden Gehalt an Sauerstoff zurückgeführt werden können, und hierin liegt insofern etwas Richtiges, als in der That durch das Alter der Kohle der Sauerstoffgehalt derselben bedingt ist und mit dem Alter in der Regel auch die übrigen Eigenschaften im Zusammenhange stehen. Im Allgemeinen dürfte in dieser Beziehung wohl Folgendes als feststehend angenommen werden können:

1)	bei	17	Proc. und mehr Sauerstoff	gasreiche	Sandkohle,
2)	„	14 bis 17	„ „	„	Sinterkohle,
3)	„	10 „ 14	„ „	„	Backkohle,
4)	„	7 „ 10	„ „		Backkohle,
5)	„	3 „ 7	„ „	„	Sinterkohle, Anthracit.

Bei 1., 2. und 3. ist also die Klassifikation nach dem Sauerstoffgehalt allein ziemlich sicher; sie wird schon unsicher bei 4. und hört gänzlich auf bei 5., wo doch die Sache die grösste Wichtigkeit hat, denn es ist für den Techniker gewiss von Bedeutung, Backkohle, Sinterkohle und Anthracit unterscheiden zu können. Es wurde ferner gefunden, dass die Menge der die Flamme bildenden flüchtigen Produkte, welche er das Bitumen der Kohle nennt, und das Verhältniss des Bitumens zu dem zurückbleibenden Koks, Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Werthes der Steinkohlen liefern. Auf 100 Th. aschenfreien Koks berechnet, erhält man aus

1)	magerer anthracitischer Kohle . .	5 bis 10	Proc. Bitumen,
2)	gasarmer Sinterkohle	10 „ 15,5	„ „
3)	Backkohle	15,5 „ 33,3	„ „
4)	backender Gaskohle	33,3 „ 40	„ „
5)	gasreicher (junger) Sinterkohle . .	40 „ 44,4	„ „
6)	gasreicher Sandkohle	44,4 „ 48	„ „

Hiernach sind in der Klasse 3 (Backkohle) Kohlen enthalten, welche um 18 Proc. im Gasgehalt verschieden sein können, während sonst die Kohlen derselben Klasse sich nur um 4 bis 5 Proc. unterscheiden.

Betrachtet man die Eigenschaften der zu den einzelnen Klassen gehörenden Kohlen, so ist Folgendes zu bemerken: Es bedarf die anthracitische Kohle einen lebhaften Zug, sie gibt wenig, nicht leuchtende Flamme, keinen Russ und dient als Hausbrand, Ziegelkohle, für Schachtöfen aller Art und unter besonderen Verhältnissen zur Dampfkesselheizung. Die alte Sinterkohle eignet sich zu denselben Zwecken, ist daneben vorzugsweise Dampfkesselkohle und kann bei guten Einrichtungen, namentlich vermischt mit gasreicheren Sorten, verkokt werden (hierzu gehört die berühmte *smokeless steam col* von Cardiff). Die Backkohle zeigt zwischen 15,5 und 20 Proc. Gasgehalt, die eigentliche Schmiede- und Kokskohle. Zwischen 20 und 33 Proc. folgen dann die vielen Abarten der gasreicheren Backkohle, der eigentlichen, zu fast allen Zwecken verwendbaren Industriekohle. Dieselbe liefert noch sehr guten Koks, ist zu allen Flammenofenfeuerungen verwendbar und hat nur den Nachtheil beginnender Russbildung und raschen Erlöschens, namentlich im Stubenofen. Die Gaskohle ist nicht weniger anwendbar und liefert zudem das meiste und beste Leuchtgas. Hier aber fängt der Gruss schon an, an Werth zu verlieren, weil das Koksausbringen gering und der Koks selbst porös ist. Die Sinterkohle und Sandkohle liefern die eigentlichen Kohlen zur Flammenofenfeuerung.

Beachtenswerth ist die Klassifikation der Steinkohle nach L. Gruner (J. 1874. 1022), welcher von der Ansicht ausgeht, dass der technische Werth einer Steinkohle besser gefunden werde durch eine unmittelbare Analyse als durch die Elementaranalyse. Die Kohlen werden zu dem Ende in einer Retorte destillirt und der Rückstand wird verascht. Man erfährt dabei das Agglomerationsvermögen, sowie die Natur und Menge der Asche. Bei den eigentlichen Steinkohlen fällt und wächst das calorische Vermögen mit der beim Destilliren zurückbleibenden Menge von festem Kohlenstoff, aber nicht immer bei Anthraciten und Braunkohlen. Vom industriellen Standpunkte aus kann man fünf Typen von Steinkohlen unterscheiden, die an den Grenzen in einander übergehen. Die nachstehende Tabelle ist das Resultat von vielen Untersuchungen und Analysen. Man verwechselt häufig trockene und magere Kohlen. Der

Klassen	C	H	O	O:H	Bei der Destillation zurückbleibender Koks Proc.	Natur und Ansehen des Koks
Trockene Kohlen mit langer Flamme (Sandkohlen)	75—80	5,5—4,5	19,5—15	4—3	50—60	Pulverförmig oder höchstens gefrittet.
Fette Kohlen mit langer Flamme (Gaskohlen, Sinterkohlen)	80—85	5,8—5	14,2—10	3—2	60—68	Geflossen, aber sehr aufgebläht.
Fette oder Schmiedekohlen (Backkohlen)	84—89	5 —5,5	11 —5,5	2—1	68—74	Geflossen, mitteldicht.
Fette Kohlen mit kurzer Flamme (Verkohlungskohlen)	88—91	5,5—5,4	6,5—5,5	1	74—82	Geflossen, sehr compakt, wenig blasig.
Magere Kohlen oder Anthracite, mit kurzer Flamme	90—93	4,5—4	5,5—3	1	82—90	Gefrittet oder pulverförmig.

erstere Ausdruck gilt für Kohlen, welche wegen hohen Sauerstoffgehaltes nicht fritten, wie Braunkohlen, während die Bezeichnung „mager" den wenig fetten, wegen grossen Kohlenstoff- und geringen Wasserstoffgehaltes den Anthraciten sich nähernden Kohlen zukommt. Die Klassifikation beruht auf der unmittelbaren Analyse, auf dem Verhältniss und der Natur des bei der Destillation gebliebenen Rückstandes, welcher mit dem sogen. Wärmeeffekt correspondirt. Die Elementarzusammensetzung weist in der Tabelle ein allmähliches Wachsen des Kohlenstoffgehaltes und ein Abnehmen des Sauerstoffgehaltes nach, aber nicht immer ganz übereinstimmend. So enthalten manche Kohlen mit langer Flamme mehr Kohlenstoff und weniger Sauerstoff, als einige Schmiedekohlen, welche mehr Koks zurücklassen. Dies ist die Folge der Verbindungsweise der Elemente und ihres Condensationsgrades. Diese fünf Typen charakterisiren sich schon durch äussere Kennzeichen, welche aber durch eine Destillation controlirt werden müssen. Die den Braunkohlen sich nähernden Steinkohlen mit langer Flamme sind verhältnissmässig hart, beim Anschlagen klingend, zähe, von unebenem Bruch, matt schwarz und von mehr braunem als schwarzem Strich. Mit abnehmendem Sauerstoff und damit abnehmender Produktion von Wasser beim Destilliren wird die Kohle zerreiblicher, weniger klingend, schwärzer und dichter. Der Glanz nimmt mit dem Wasserstoffgehalt und damit auch das Backvermögen zu. Die den Anthraciten sich nähernden Kohlen sind rein schwarz und im Allgemeinen ein wenig mürber, als fette Kohlen mit kurzer Flamme. Die Eigenschaften werden indess durch erdige Beimengungen beeinflusst. Dichtigkeit und Härte wachsen mit dem Aschengehalt, während der Glanz sich vermindert. Die Brennbarkeit und die Länge der Flamme hängen von flüchtigen Elementen ab. Die den Braunkohlen sich nähernden Steinkohlen entzünden sich leicht und brennen mit langer, russiger Flamme. Die an flüchtigen Bestandtheilen ärmeren, namentlich wasserstoffarmen Kohlen entzünden sich und verbrennen weniger leicht und halten lange an; die Flamme ist kurz und wenig rauchig. Ausserdem hängt die Brennbarkeit von der Natur der Asche ab. Eisenhaltige und kalkige Aschen verstopfen den Rost; thonige und kieselige Aschen bleiben pulverig und beeinträchtigen die Verbrennung weniger. In thonreichen Aschen findet man stets eine geringe Menge Alkali. Calciumphosphat zeigt sich häufig und macht neben Alkalien die Asche zum Düngen geeignet (J. 1875. 1111). Schondorff zeigt jedoch, dass die Klassifikation Gruner's (ebensowenig wie die Hilt's) den thatsächlichen Verhältnissen nicht

völlig entspricht und dass seine Eintheilung, welche auf die äusseren Merkmale der Oberfläche der bei dem Versuche erhaltenen Kokskuchen sich stützt, den Vorzug verdiene. Er theilt die Kohlen (d. h. Saarkohlen!) in fünf Gruppen:

rauh, feinsandig	schwarz	überall oder doch fast bis zum Rande locker	1. Sandkohle,
		fest gesintert, nur in der Mitte locker	2. Gesinterte Sandkohle,
		überall fest gesintert	3. Sinterkohle,
	grau und fest, knospenartig aufbrechend		4. Backende Sinterkohle,
glatt, metallglänzend und fest			5. Backkohle.

Das specifische Gewicht der Steinkohle ist bei Backkohle durchschnittlich 1,25, bei Sinterkohle 1,3, bei Sandkohle 1,35, bei Anthracit 1,5. Bei Backkohle sinkt das spec. Gewicht bis 1,1; es steigt bei Anthracit bis 1,75. 1 Kubikmeter Steinkohle wiegt 720 bis 1100 Kilogrm., im Durchschnitt 900 bis 940 Kilogrm. — Aufgestürzte Steinkohlen enthalten etwa $^2/_5$ leere Zwischenräume.

Die mittlere Zusammensetzung der bessern Steinkohle ist (vgl. S. 994):

Kohlenstoff	80	Proc.
Wasserstoff	4	„
Sauerstoff	8	„
Stickstoff	1	„
Schwefel	2	„
Wasser	3	„
Asche	2	„

Die Steinkohlenasche ist ein Gemenge von Mineralstoffen, welches nach den mechanischen und chemischen Einflüssen, denen die kohlenbildenden Stoffe ausgesetzt waren, der Qualität und Quantität nach nicht nur in den fossilen Kohlen verschiedenen Alters, sondern auch in demselben Kohlenflötze wechseln kann; es hat die qualitative Zusammensetzung der Braunkohlenasche und besteht wesentlich aus Thonerdesilicat oder aus Gyps und Schwefeleisen, ausserdem auch noch aus Kalk und Magnesia an Kohlensäure gebunden, Eisen- und Manganoxyd, sowie aus geringen Mengen von Chlor und Spuren von Jod. In der Asche vieler Steinkohlenarten fand Stolba (1880) Kupfer. An Thonerde reiche und an Kieselerde arme Aschen sind unschmelzbar; solche, in welchen ein hoher Kieselerdegehalt beim mangelnden Eisenoxyd vorherrscht, fritten, ohne zu schmelzen, ein Gehalt an Eisenoxyd- und Kalisilicaten macht die Aschen leicht schmelzbar, bedingt vermehrte Schlackenbildung und führt durch Einhüllung von Kohletheilchen Verluste an Brennstoff und dadurch Verminderung der Brennkraft herbei. Die wirkliche Aschenmenge (wohl zu unterscheiden von dem Verbrennungsrückstand in Rostfeuerungen) beträgt zwischen 0,5 und 20 bis gegen 30 Procent. Durch die nasse Aufbereitung der Steinkohlen vor der Verkokung wird ein Theil der Mineralbeimengungen entfernt.

Heizwerth. Der Heizwerth der Steinkohle ist natürlich sehr verschieden; für die besseren Kohlen beträgt derselbe 7500 bis 8500 W.-E. (vgl. S. 994).

Bogheadkohle. Unter dem Namen Bogheadkohle oder Torbane-Hill-Kohle versteht man eine in Bathgate bei Edinburgh und auf den Hebriden in grosser Menge sich findende fossile Kohle, welche eben so wie die auf der Pankrazzeche unweit Pilsen in Böhmen vorkommende Blattelkohle eine der Sigillarienzone angehörende, der Cannelkohle verwandte Steinkohle ist, in welcher grosse Mengen von bituminöser Substanz angehäuft sind. Sie liefert nur geringen Koks und gibt bei der trocknen Destillation Paraffin, Solaröl und Photogen, während die eigentliche Steinkohle Anthracen, Naphthalin und Benzol liefert. 100 Th. Bogheadkohle enthalten

Kohlenstoff	60,9	65,3
Stickstoff	0,7	0,7
Wasserstoff	9,1	9,1
Schwefel	0,3	0,1
Sauerstoff und Stickstoff	4,3	5,4
Wasser	0,3	0,5
Asche	24,1	18,6

Die Bogheadkohle findet sowohl als Brennmaterial, sowie zur Gasbereitung (S. 929) und Fabrikation von Paraffin, Lampenöl und Schmieröl Anwendung (vgl. J. 1879. 1170). Der Bogheadkohle ähnlich sind die ebenfalls in Schottland vorkommenden Kohlen, die Wemysskohle, die Lanarkshirekohle und die Rigsidekohle.

Liasschiefer. Der schwäbische Liasschiefer ist, wie der Versuch von C. Dorn[1]) zeigt, als Brennstoff höchst beachtenswerth.

Steinkohlen-Produktion. Deutschland förderte i. J. 1882 52 119 000 Tonnen Steinkohlen im Werthe von 268 Millionen Mark und 13 260 000 Tonnen Braunkohlen im Werthe von 36 Millionen Mark.

In demselben Jahre betrug die Kohlenförderung von

Grossbritannien	159 004 000 Tonnen
Vereinigte Staaten . . .	88 252 000
Deutschland	65 380 000
Frankreich	20 803 000
Belgien	17 485 000
Oesterreich	15 305 000
Russland	3 292 000
Spanien	847 000
Schweden	250 000
Italien	183 000

Koks.

Koks. Unter Koks[2]) versteht man die durch Verkokung der Steinkohle dargestellte Kohle, welche, je nachdem Back-, Sinterkohle oder Sandkohle zu ihrer Darstellung gedient hatte, als Backkoks, Sinter- und Sandkoks unterschieden werden. Mit dem Namen Gaskoks bezeichnet man die bei der Bereitung des Leuchtgases aus Steinkohlen in den Retorten zurückbleibenden Koks.

Das Verkoken, sehr häufig, obgleich fälschlich, Abschwefeln genannt, hat zum Zweck: 1) den Kohlenstoffgehalt zu vergrössern, um mit dem Koks eine höhere Temperatur als mit den Steinkohlen hervorbringen zu können; 2) die während des Brennens, namentlich zum häuslichen Gebrauch, unangenehm riechenden Bestandtheile zu entfernen; 3) den Steinkohlen die Eigenschaft zu benehmen, in der Hitze teigig zu werden, wodurch, besonders bei der Anwendung in Schachtöfen, die Gebläseluft durchzudringen verhindert wird; 4) einen Theil des Schwefels des in Steinkohlen stets enthaltenen Schwefelkieses zu entfernen. Vor dem Verkoken der Steinkohlen ist häufig eine nasse Aufbereitung der Kohlen erforderlich. Die Kohlenflötze sind nämlich vielfach von Klüften durchzogen, welche im Laufe der Zeit mit Mineralstoffen (namentlich Thonschiefer und Eisenkies) sich ausgefüllt haben. Auch sind die Thonschichten, zwischen denen die Flötze eingebettet liegen, nicht scharf von der Kohle abgegrenzt, vielmehr findet eine Durchdringung beider in der Lettenkohle statt, welche äusserlich kaum von der Kohle sich unterscheidet, jedoch nur 30 bis 50 Proc. verbrennliche Substanz enthält und deshalb kaum noch zu den Brennstoffen zu rechnen ist. Da das den Kohlen anhängende Gestein (Berg) nach dem Verbrennen die Aschenmenge vergrössert und die Asche verschlackbar macht, wodurch leicht Kohlenstücke eingehüllt und bei Rostfeuerungen die Roststäbe leicht verstopft werden können, da überdies beim Ausschmelzen von Erzen die Aschenbestandtheile nachtheilig einwirken können, so hat man in neuerer Zeit vielfach Apparate eingerichtet, um durch nasse Aufbereitung die specifisch leichteren Kohlen durch Schlämmen von dem Eisenkies, dem Thonschiefer u. dgl. zu befreien, ehe man sie dem Verkoken unterwirft. Da das spec. Gewicht des anhängenden Gesteines ungefähr dreimal so gross ist als das der eigentlichen Kohle, so wird sich, wenn man grob zerkleinerte Kohle, wie sie bei der Förderung aus den Gruben neben der groben Kohle in grosser Menge als Gruss, Grubenklein oder Förderkohle gewonnen wird, in einen tiefen Wasserbehälter schüttet, das schwerere und unreine zuerst am Boden absetzen und ausgeschieden werden können. Da aber in der Praxis seichtere Behälter leichter zu handhaben sind, so gibt man diesen den Vorzug und lässt darin die Kohle durch wiederholte Stösse zum Schweben und Absitzen gelangen. Die verschiedenen Schlämm- und Waschapparate haben dieselbe Einrichtung, wie sie zur nassen Aufbereitung von Erzen Anwendung finden. Es hat sich gezeigt, dass bei diesem Verfahren aus Kohlen mit 10 bis 12 Proc. Aschebestandtheilen 4 bis 5, ja selbst 7 bis 8 Proc. ausgeschieden wurden, wobei aber freilich nicht ausser Acht zu lassen ist, dass bei der Aufbereitung 7 bis 8 Proc. Kohle zu Staub zertrümmert werden und abgehen. Bessemer wendet zur Kohlen-

1) C. Dorn, der Liasschiefer und seine Bedeutung als Brennmaterial. Tübingen 1877.

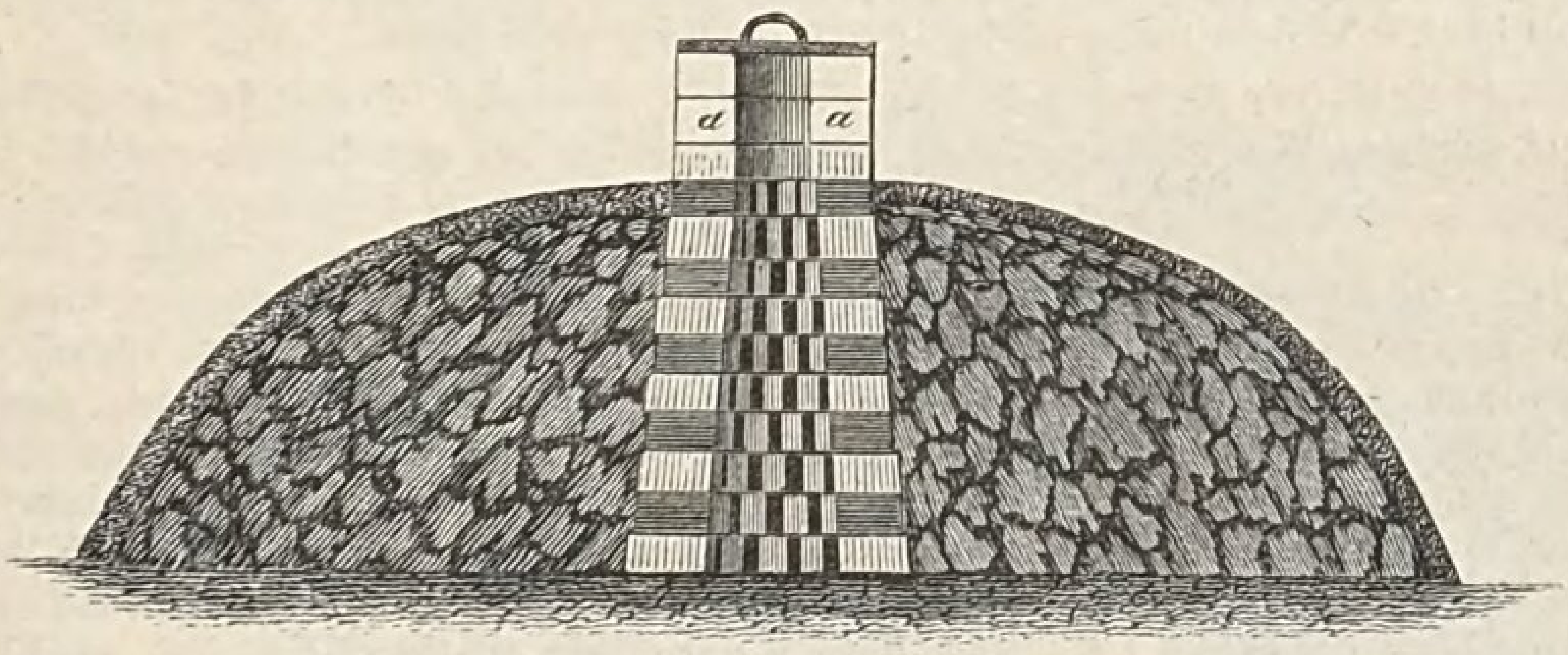
2) Englisch Cockes (von coquere), nicht coaks (von coagere), daher auch im Deutschen Koks (mit dem allerdings nicht gebräuchlichen Singular Kok).

aufbereitung anstatt des Wassers eine Lösung von Chlorcalcium an, die ein solches spec. Gewicht hat, dass die Kohlen darauf schwimmen, das anhängende Gestein aber darin zu Boden sinkt. Der beim Aufbereiten der Steinkohlen bleibende Rückstand wird, wenn er reich an Schwefelkies ist, geröstet und zur Schwefelsäurefabrikation verwandt.

Das Verkoken der Steinkohlen geschieht wie die Holzverkohlung in Meilern, in Haufen, in Oefen oder in Retorten. Im letzteren Falle, der uns hier nicht beschäftigt, beabsichtigt man, die sich entwickelnden flüchtigen Produkte (Leuchtgas, Ammoniakwasser, Theer) aufzufangen. Aber auch beim Verkoken in Oefen sucht man seit einer Reihe von Jahren eine Nebengewinnung von Theer und von Ammoniaksalzen[1].

Meilerverkokung. Die Meilerverkokung ist der Meilerverkohlung sehr ähnlich. Man mauert auf der Kohlenmeilerstätte eine etwa 1 bis 1,5 Meter hohe Esse auf, welche dem später errichteten Meiler als Quandelschacht dient. Diese Esse hat einen Durchmesser von 0,3 Metern und ist mit mehreren Reihen Zuglöchern (Fig. 435) versehen, durch welche der Kanal mit der Kohlenmasse in Verbindung bleibt. Die grösseren Steinkohlenstücke (Wände) legt man rings um die Esse, die kleineren nach

Fig. 435.



dem Umfang zu, wodurch der Meiler sich abrundet. Die Zwischenräume der grösseren Stücke werden mit Steinkohlenklein *(Cinder)* ausgefüllt. An der Sohle des Meilers bildet man von dem Umfange nach der Esse führende Züge oder Luftkanäle. Auf die Sohle des Essenschachtes wirft man trockne Holzspäne und zündet sie von oben an. Der Meiler bleibt so lange im Treiben, so lange noch Rauch entweicht; danach wird die Essenmündung durch den eisernen Deckel verschlossen und die Mündungen der Zugkanäle werden mit Lösche bedeckt. In England beschleunigt man die Abkühlung durch Anwendung von kaltem Wasser; es soll dadurch ausserdem eine vollständigere Entschwefelung der Koks bewirkt werden, was aber nicht der Fall ist. Die Haufenverkokung ist der Haufenverkohlung (vgl. S. 998) ganz ähnlich.

Ofenverkokung. Ofenverkokung. Gegenwärtig nimmt man das Verkoken der Steinkohlen fast durchweg in eigentlichen Oefen (Koksöfen) vor, weil hier die Leitung des Feuers leichter und ein zu starkes Verbrennen der Kohle eher zu vermeiden ist, die Koksausbeute ist deshalb meist grösser. Man hat den Koksöfen sehr verschiedene Construktionen gegeben, theils entweichen die Gase und Dämpfe aus ihnen ganz unbenutzt, theils sind die Oefen der Art eingerichtet, dass die brennbaren Gase zum Erhitzen der zu verkokenden Steinkohlen dienen (zuweilen verwendet man die Verkokungsgase zur Dampfproduktion für den Betrieb der Hohofengebläse oder der Fördermaschinen).

1) Vgl. J. 1879. 1003; 1880. 919; 1881. 990; 1883. 1213; 1884. 1234; Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe.

Die Koksöfen kann man, wenn man nur die wichtigsten derselben berücksichtigt, in folgender Weise eintheilen:

A. Oefen bei welchen die aus denselben ausströmenden Gase nicht zur Heizung der Oefen selbst dienen. Es sind dies backofenförmige Oefen von unvollkommener Wirkung;

B. Oefen, bei denen die Gase zur Heizung der Sohle und Seitenwände des Ofens verwendet werden. Diese zerfallen in

a) Oefen mit *einer* Thür. Die Koks werden aus dem Ofen gezogen und haben die Verkokungskammer
 1) parallel *neben* einander liegend; Tarlot, Talabot;
 2) parallel *über* einander liegend; Gendebien;
 3) *radial* über einander liegend; Laumonier, Eaton.

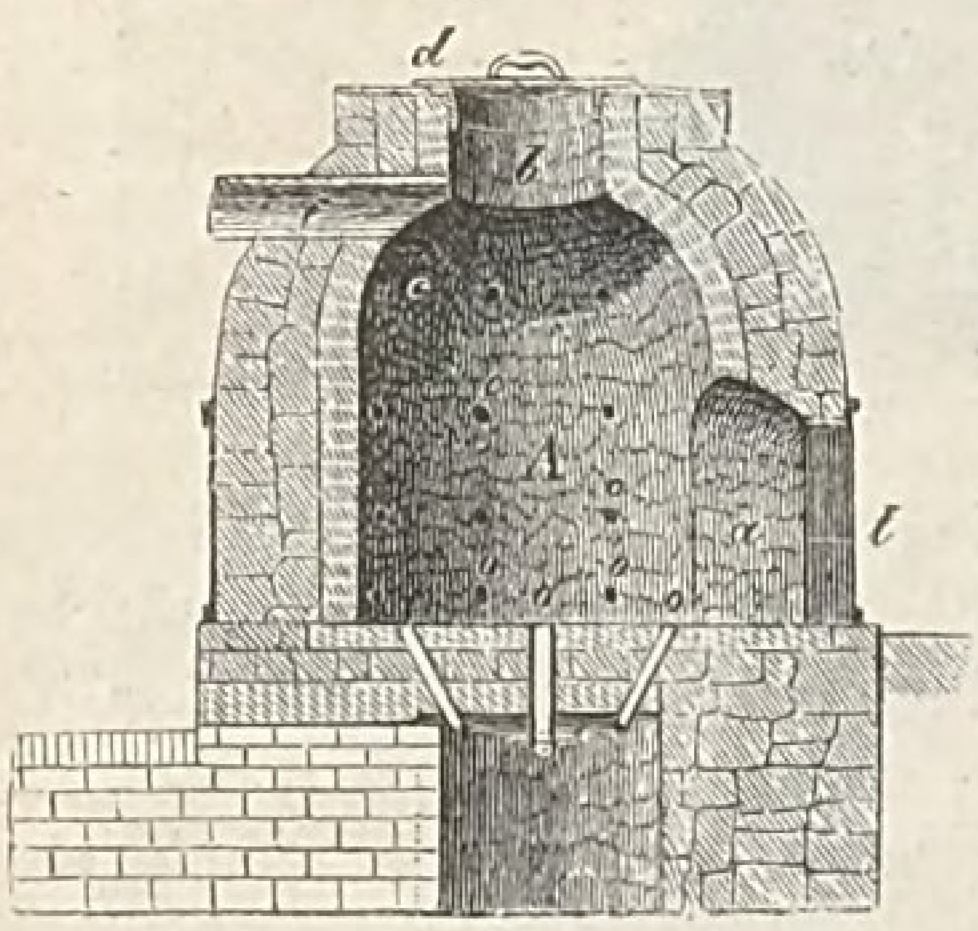
b) Oefen mit *zwei* Thüren. Sie sind versehen mit
 1) *horizontal* neben einander liegenden Verkokungsräumen. Die Koks werden herausgekrückt. Coppée u. A.
 2) *geneigt* neben einander liegenden Verkokungskammern; die Koks fallen nach dem Oeffnen der unteren Thür von selbst herab. Dubouchet;
 3) *vertikal* neben einander liegenden Verkokungsräumen; die Koks fallen nach dem Oeffnen der unteren Thür von selbst herab. Appolt.

C. Oefen, bei welchen die Gase, bevor sie zu Heizungszwecken Verwendung finden, erst Condensatoren durchziehen. System Knab u. A.

Die verbreitetsten Oefen sind: der Appolt'sche Koksofen, welcher im Wesentlichen als eine Art stehender Gasretorte zu betrachten ist, welche nur Oeffnungen zum Abzug der entwickelten Gase besitzt und in neuerer Zeit der Coppée'sche Ofen.

Von den geschlossenen Koksöfen älterer Construktion sei der zum Verkoken von Stückkohlen auf dem Eisenhüttenwerk Gleiwitz in Schlesien angeführt, welcher Fig. 436 im Vertikaldurchschnitt abgebildet ist. Der cylindrische, oben mit einer durchlochten Wölbung versehene Koksraum *A* ist an seinen Wänden mit Registeröffnungen *o* versehen, welche von aussen mittels passender Stöpsel verschlossen werden können. Auch in der Ofensohle befinden sich solche Oeffnungen, wodurch dieselbe zu einer Art Rost wird. Mit Vortheil wird indessen die Sohle massiv gebaut, wenn man dafür sorgt, dass die unterste Reihe der Registeröffnungen unmittelbar über der Ofensohle ausmündet. Das Einsetzen der zu verkokenden Steinkohlen geschieht theils durch die Gewölbeöffnung *b*, theils durch die Thüre *a*; zuerst kommen grössere Stückkohlen, wobei jedoch eine in der Thüröffnung ausmündende Zündgasse zur Aufnahme von brennenden Kohlen frei gelassen wird. Nachdem der Ofen bis zum unteren Theil des Ableitungsrohres *r* gefüllt ist, wird die Thüre bis auf die Mündung der Zündgasse vermauert, werden alle Registeröffnungen mit Ausnahme der untersten Reihe geschlossen, wird auch die Oeffnung des Gewölbes mit dem eisernen Deckel *d* bedeckt. Sobald sich die Steinkohlen durch die unterste Reihe der Registeröffnungen in orangefarbener Glut zeigen, schliesst man diese und öffnet die darüber befindliche Reihe, was nach etwa 10 Stunden der Fall ist, nach abermals 10 Stunden schliesst man die zweite Reihe der Registeröffnungen, nach 16 Stunden die dritte und nach 3 Stunden die vierte. Der vollkommen verschlossene Ofen bleibt 12 Stunden zur Abkühlung stehen; alsdann öffnet man die Thüre *t*, zieht die glühenden Koks mit Haken heraus und löscht sie sogleich mit Wasser ab. Der vorstehend beschriebene Gleiwitzer Ofen fasst 2 Tonnen Steinkohlen; nach einem Durchschnitte von mehreren Monaten erhält man damit 53 Gewichtsprocente und 74 Gemässvolumprocente Koks. Die Gase und Dämpfe entweichen durch das Rohr *r* nach einem Verdichtungsapparat, welcher, für je zwei Verkokungsöfen gemeinschaftlich, die Theerdämpfe verflüssigt und aufnimmt, die Gase aber entweichen lässt.

Fig. 436.



Die Verkokung von Staubkohlen geschieht auf überwölbten Herden, nach Art der Backöfen gebaut. Der Abfall der Kohlen an den Gruben (Grubenklein, Fettschrot, Schrot) lässt sich durch das Verkoken sehr vortheilhaft verwerthen, wenn der Abfall von Backkohlen herrührt, weil die Theilchen beim Erhitzen zusammenbacken und eben so feste Koks liefern als die Stückkohlen.

Die Construktion der Verkokungsöfen der Staubkohlen ist verschieden. Bei der Leipzig-Dresdner Eisenbahn bediente man sich früher der Fig. 437 im vertikalen Durchschnitte gezeichneten Oefen. Der Verkokungsraum ist 3,3 Meter hoch und an der Sohle 3,3 Meter breit.

Die 1 Meter hohe und eben so breite Thüröffnung kann durch die eiserne Thür *d* verschlossen werden, in deren oberem Theile sich vier neben einander liegende Zuglöcher befinden. Der Schornstein *b* ist etwas höher als 1 Meter. An jeder Seite der Thüröffnung ist im Mauerwerk ein eiserner Haken *e* befestigt, welche eine Eisenstange halten, auf die der Arbeiter beim Ausziehen der Gezähe stützt.

Fig. 437.

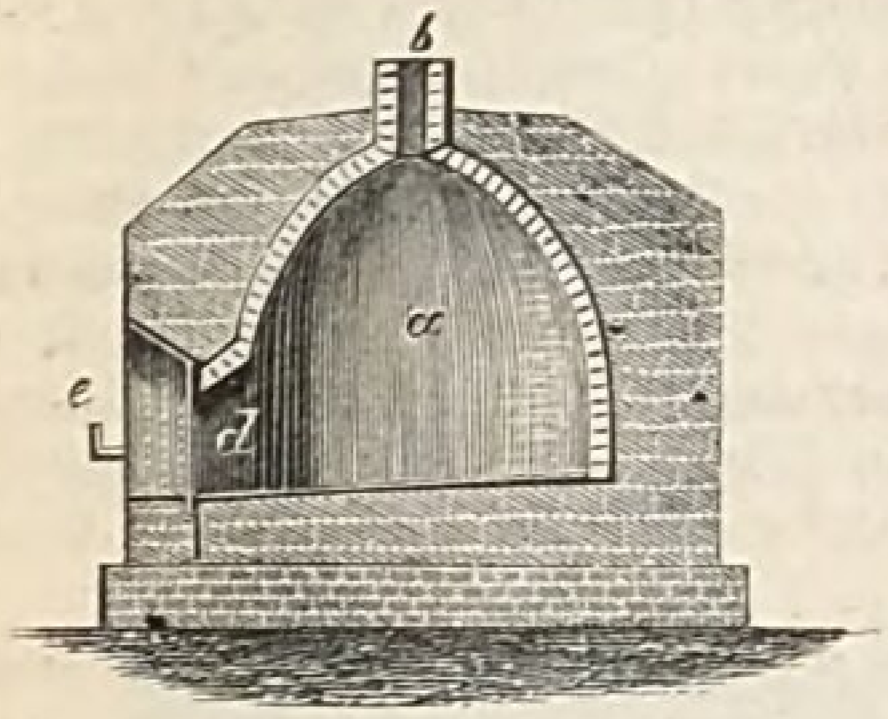
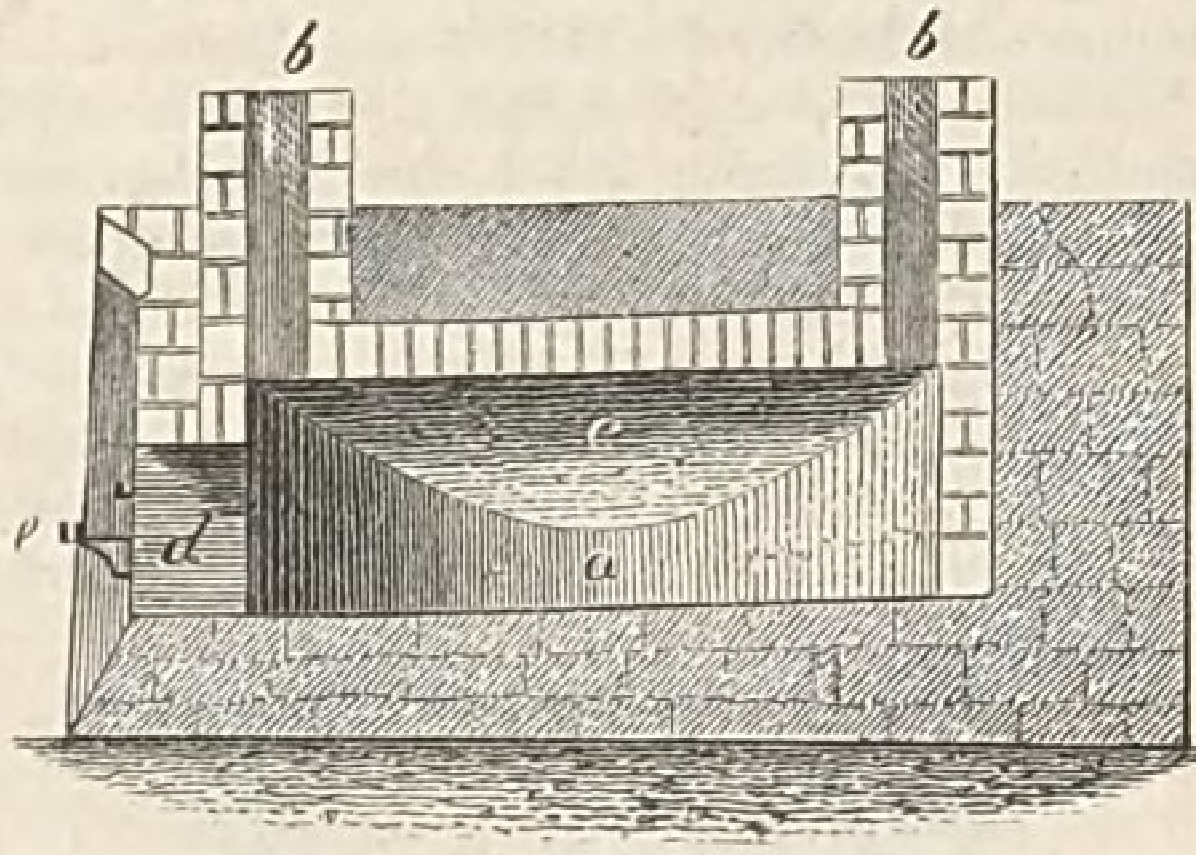


Fig. 438.



In einem solchen Ofen werden über 50 Hektoliter Staubkohlen in 3mal 24 Stunden verkokt. Bei dieser Quantität werden feste und dichte Koks erhalten; verringert man den Einsatz und sonach auch den Druck, so erhält man leichtere Koks. Der auf dem Steinkohlenwerke zu Zaukerode bei Dresden benutzte Koks-Backofen hat folgende Construktion (Fig. 438). Die Sohle des Verkokungsraumes ist kreisförmig und spitzt sich nur gegen die Thüröffnung ein wenig zu; die Breite der Sohle beträgt 3,6 Meter. Die verschiedene Höhe der senkrechten Seitenwände des Verkokungsraumes wird durch das cylindrische Gewölbe *c* bestimmt, das an seinen höchsten Stellen über 3,08 Meter über der Herdsohle liegt. Die Dämpfe und Gase entweichen durch zwei gegen 1,3 Meter hohe Schornsteine ins Freie. Die gusseiserne Thüre besteht aus zwei Flügeln, welche die Thüröffnung aber nicht ganz verschliessen, sondern den obersten Theil derselben offen lassen, wodurch die Luft in das Innere des Ofens treten kann. *e* ist einer der (Fig. 436) erwähnten eisernen Haken.

Fig. 439.

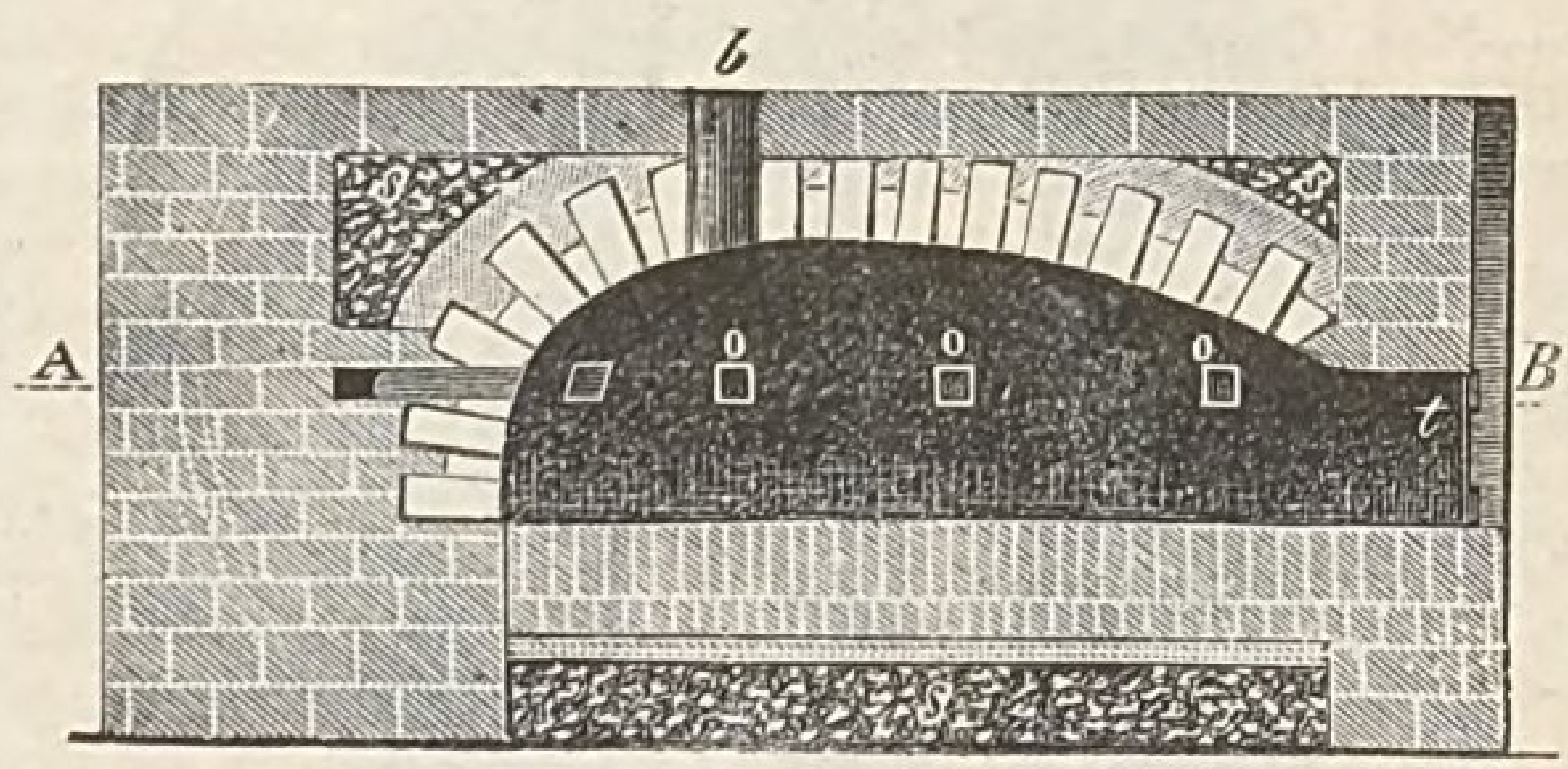
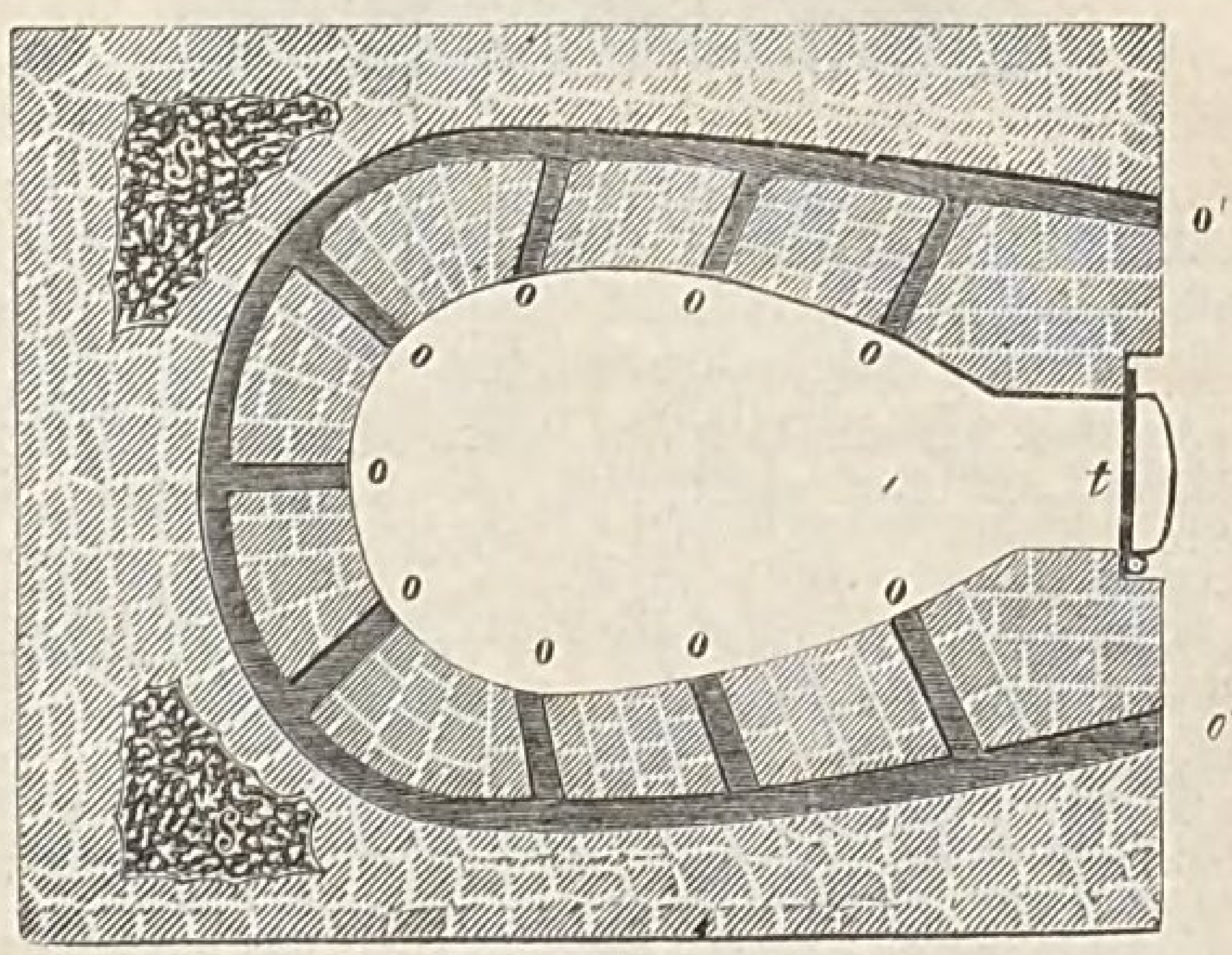


Fig. 440.



In den Koksbereitungsanstalten an der Saar und bei Sulzbach, so wie früher auch auf einigen lothringischen Eisenhütten bedient man sich beistehend (Fig. 439 im Vertikaldurchschnitt und Fig. 440 im Grundrisse) abgebildeter Steinkohlen-Backöfen, die sich von den älteren Koksöfen, bei welchen der Luftzutritt durch Thürspalten und Schornsteine stattfindet, dadurch vortheilhaft unterscheiden, dass ein geregelter Luftzutritt durch Gewölböffnungen vorhanden ist. Die Sohle des Verkokungsofens ist eiförmig; ihr Längendurchmesser beträgt 3 Meter, ihr Breitendurchmesser 2 Meter, die grösste Höhe des Ofenraumes nur 1 Meter. Der 1,75 Meter hohe Schornstein dient auch zugleich zum Einschütten der Staubkohlen. Eigenthümlich ist bei diesem

Ofen die Vertheilung des Luftzuges. In der Höhe von etwas über 0,3 Meter über die Herdsohle läuft ein hufeisenfömiger Zugkanal um den Ofenraum, der zu beiden Seiten der Thüre *t* bei *o'* ausmündet; die in diese Oeffnungen strömende Luft vertheilt sich durch neun Querkanäle *o* und strömt in den Ofenraum. Die Thüre *t* verschliesst die Oeffnung fast vollkommen. Ein Einsatz von 1 bis 1,25 Kubikmeter Backkohlenklein wird in diesem Ofen 30 bis 24 Stunden verkokt.

Unter denjenigen Koksöfen neuerer Construktion, bei welchen die beim Verkoken entweichenden Gase verbrannt werden, um die hierbei freiwerdende Wärme zum Verkoken selbst zu benutzen, steht der Koksofen von Gebr. Appolt mit in erster Linie. Der erste dieser Oefen ward 1855 zu St. Avold (Deutsch-Lothringen) errichtet. Er unterscheidet sich von den bisher beschriebenen Koksöfen durch drei Punkte: zunächst durch die Form eines stehenden Schachtes, ferner dadurch, dass dieser Schacht von aussen geheizt wird, endlich dadurch, dass, wie schon oben bemerkt, die Erhitzung des Ofenschachtes nur durch die bei der Verkokung sich entwickelnden und angezündeten Dämpfe und Gase geschieht. Fig. 441 zeigt den Vertikaldurchschnitt, Fig. 442 den Horizontaldurchschnitt nach der Linie 1 bis 2. Damit die Hitze besser in die Schächte *a* dringe, sind dieselben von länglich viereckigem Querschnitte (0,45 und 1,24 Meter bei 4 Meter Tiefe) und zur besseren Ausnutzung der Wärme sind je 12 Schächte in

Fig. 441.

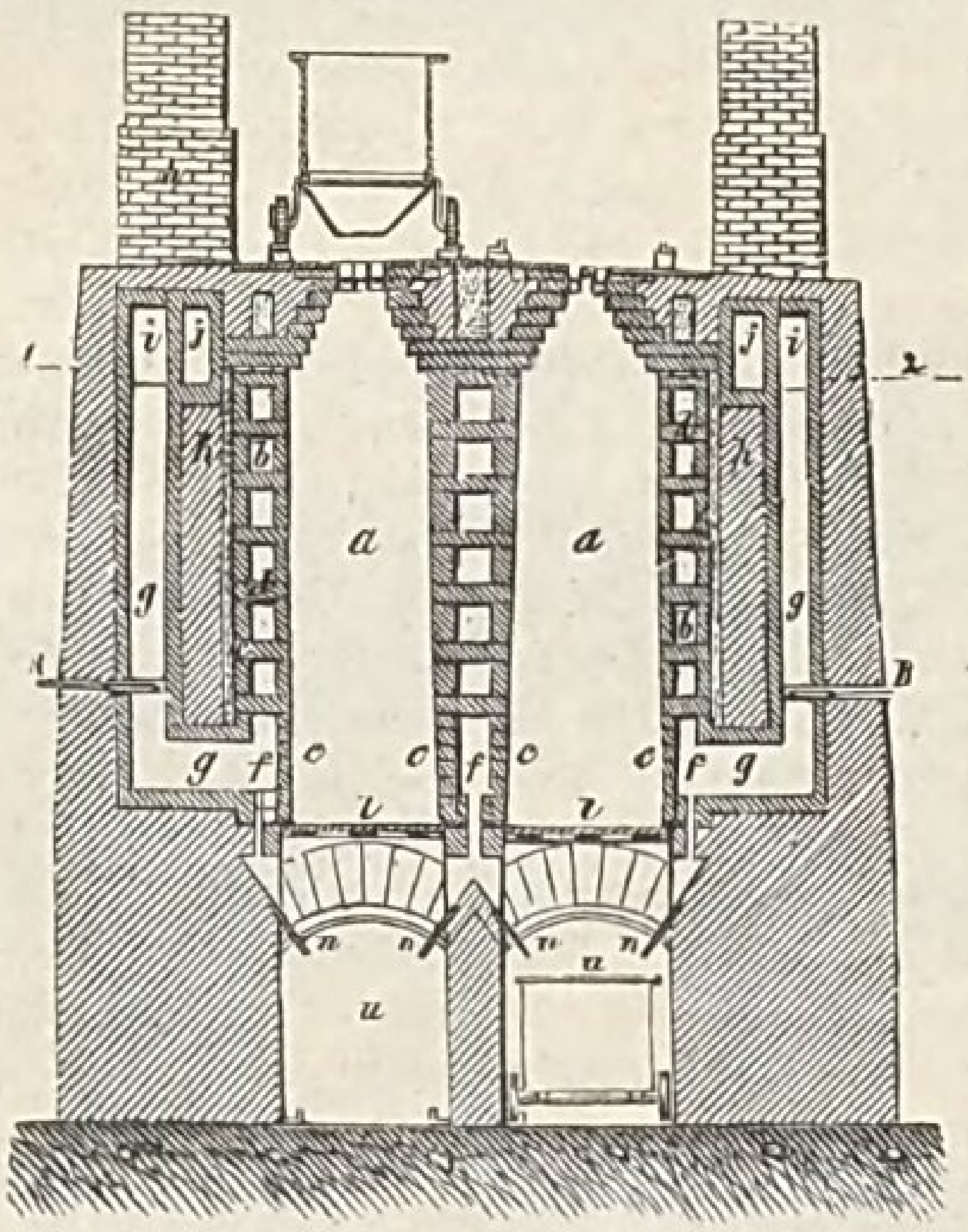
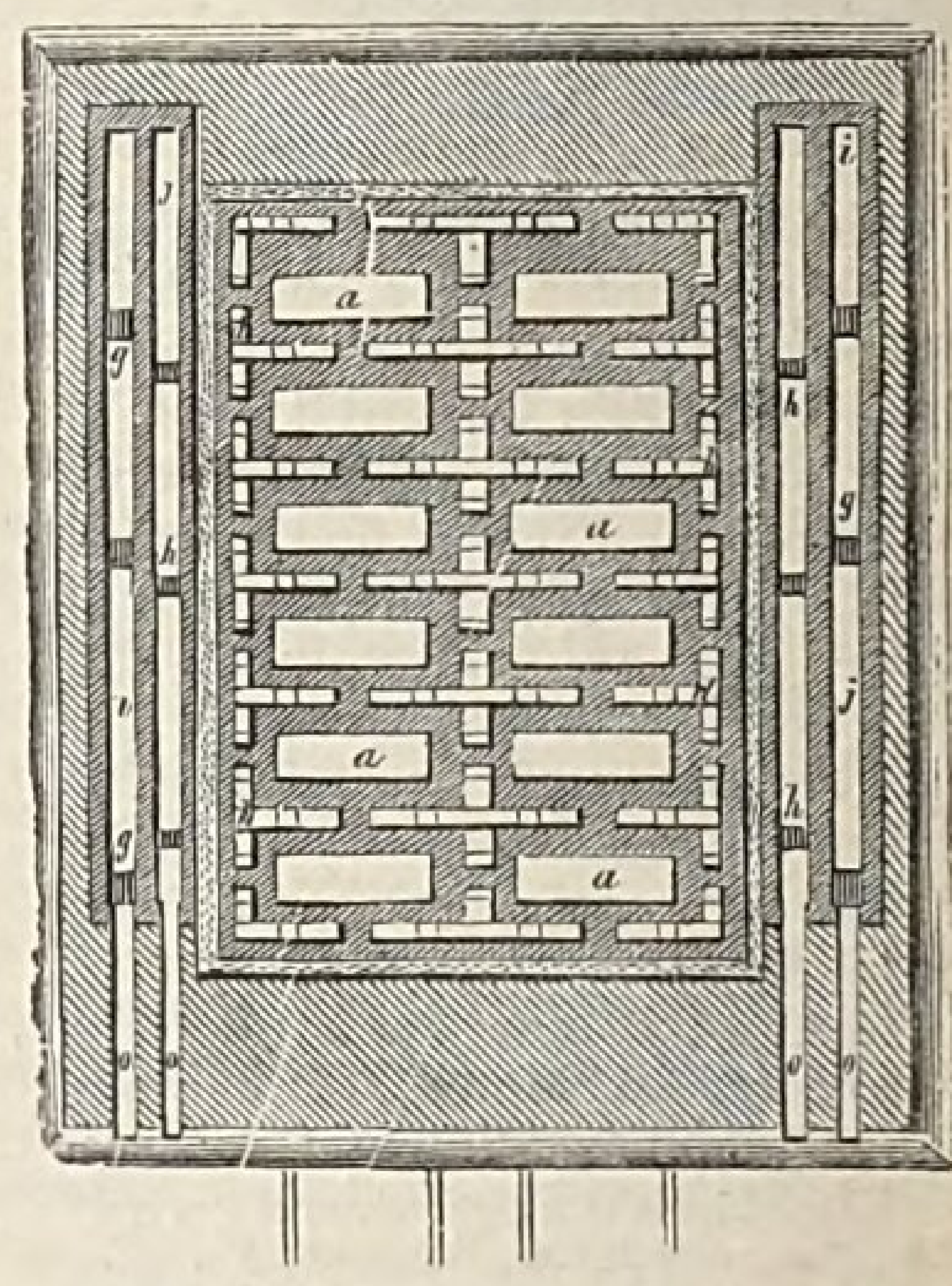


Fig. 442.



zwei Reihen zu einem Gesammtofen vereinigt. Die einzelnen Schächte, deren Wände durch hohle Räume *b* getrennt sind, sind unter sich und mit dem Mantel durch Bindesteine verbunden; die hohlen Räume sind mit einander verbunden. Jede Abtheilung hat zwei Oeffnungen, eine obere, durch welche die Steinkohlen eingeschüttet werden, und eine untere, mit einer klappenartigen eisernen Fallthüre verschlossen, durch welche man die Koks herausfallen lässt. In dem unteren Theile der Seitenwand der Abtheilungen sind zwischen den Steinen enge Spalten *e* angebracht, durch welche die Gase und Dämpfe abziehen, welche in den hohlen Räumen, unter Mitwirkung von Luft, die durch *f* einströmt, verbrannt werden. Die durch diese Verbrennung erzeugte Hitze bewirkt die Verkokung der im Innern der Abtheilungen befindlichen Steinkohle. Die verbrannten Gase strömen durch die Kanäle *g* und *h* ab. Durch die Schieber *R* wird der Zug regulirt. Die Kanäle *g* münden in einen horizontalen Kanal *i*, die Kanäle *h* in einen solchen *j*. Die beiden Kanäle *i* und *j* vereinigen sich in der Esse *k*. Die Abtheilungen des Ofens sind (Fig. 441) an ihrem oberen Ende durch stufenweise vorspringende Steine verengt, so dass nur eine kleine Oeffnung übrig bleibt, welche durch einen gusseisernen Deckel verschlossen wird. Dieser Deckel ist in der Mitte mit einem Rohr versehen, durch welches man einen Theil der gas- und dampfförmigen Destillationsprodukte ableiten kann. Eine über jede Reihe von Ofenabtheilungen angebrachte Eisenbahn nimmt den Wagen auf, welcher jedesmal die 1200 Kilogrm. Steinkohlen, welche die Beschickung einer Abtheilung bilden, derselben zuführt. In dem massiven Mauerwerk unterhalb des Ofens sind zwei Kanäle *u* angebracht, in welche auf Eisenbahnen die Wagen geschoben werden, welche die Koks aufnehmen sollen.

Bei dem Betriebe des Ofens bringt man Holzfeuer in die Abtheilungen und schüttet Steinkohlen darauf. Das Innere des Ofens erhitzt sich dabei rasch durch Verbrennung der Gase,

welche durch die Spalten *e* aus den Abtheilungen entweichen. Hat der Ofen die genügende Hitze erlangt, um die Zersetzung der Steinkohle und die Verbrennung der flüchtigen Produkte zu bewirken, so beschickt man diese Abtheilung mit Steinkohle, worauf man die obere Oeffnung durch Aufsetzen des Deckels und Lutiren desselben dicht verschliesst. Zwei Stunden später wird dieselbe Operation bei der zweiten Abtheilung ausgeführt u. s. f., bis man nach 24 Stunden alle zwölf Abtheilungen beschickt hat. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Verkokung der Steinkohlen in der ersten Abtheilung beendigt und man schreitet zum Ausziehen der Koks. Nach der Entleerung derselben wird die Abtheilung von Neuem mit Kohlen beschickt u. s. w. Zwei Stunden später wird die zweite Abtheilung in gleicher Weise entleert und frisch beschickt u. s. f. — Die Appolt'schen Oefen sind ziemlich kostspielig in der Construktion (er kommt etwa 12 000 Mark zu stehen, während ein gewöhnlicher einfacher Koksofen mit 1600 Mark herzustellen ist), aber ein jeder liefert auch täglich gegen 12 Tonnen Koks und, da fast kein Abbrand stattfindet, 66 bis 67 Proc. Koks aus Kohlen (von Duttweiler), die in liegenden Oefen höchstens 61 Proc. Koks gegeben hätten. Ein Uebelstand des Appolt'schen Ofens liegt darin, dass die Oefen in der Mitte mehr Hitze bekommen als die äusseren und also mit der nämlichen Kohle einen viel dichteren Koks liefern, ein Umstand, welcher bei der Verwendung des Koks zu metallurgischen Processen störend auftritt.

Die Oefen Frommont's, seit einer Reihe von Jahren ausser an der Maas in Belgien, auch in Saarbrücken und Westfalen in Anwendung, sind Etagenöfen, in welchen die Gase aus dem unteren Verkokungsraum durch eine Anzahl Oeffnungen an der oberen Wand und durch ein gleiche Anzahl Kanäle zu dem oberen Herd aufsteigen und sodann auf der anderen Seite gemeinschaftlich mit den Gasen des oberen Ofens bis unter die Sohle des unteren Ofens streichen und ausserdem noch ihre Wärme an die Hinterwand und die Seitenwand abgeben, ehe sie in den Schlot gehen. — Die Oefen von Gendebien unterscheiden sich von den Frommont'schen nur dadurch, dass je ein oberer Ofen über zwei unteren in der Mitte steht. Sie sind vorzüglich an der Sambre in Anwendung. Während bei den beiden vorhergehenden die Oefen über einander stehen, stehen bei dem von Smet construirten Koksofen die zusammenwirkenden Oefen neben einander, wodurch eine sorgfältigere Ausnutzung der brennbaren Gase erzielt werden kann. Von eigenthümlicher Construktion ist der Koksofen von Dubochet, von dem Ingenieur Powel 1851 in der Dubochet'schen Gasfabrik construirt und in Deutschland, namentlich vor dem Bekanntwerden der Appolt-schen Oefen auf den Verkokungswerken des Saarbeckens vielfach in Anwendung. Der Ofen von Dubochet-Powel ist ein Röhrenofen mit geneigten Herden und besteht aus zwei flachen über einander liegenden Theilen mit stetig geneigter Curve, die durch Thüren von einander getrennt sind. Der obere Theil ist der eigentliche Destillationsofen, die hier entweichenden Gase werden unter dem Ofen hingeleitet und durch zugeleitete Luft vollständig verbrannt, wodurch die zur Verkokung erforderliche Hitze hervorgebracht wird. Nach beendigter Verkokung fallen die Koks in den unteren Theil des Ofens, den Kühlofen, um von hier aus nach dem Erkalten entleert zu werden. Von ihrem Austritt in den Schornstein führt man die Verbrennungsgase in eine seitlich angebrachte Dampfkesselanlage, welche den Dampf zur Aufbereitung der Kohlen liefert.

Von grosser Bedeutung sind die Koksöfen mit Gewinnung von Theer und Ammoniak. Der älteste derartige Ofen wurde von Knab nur mit Sohlenheizung versehen, Carvés (J. 1863. 753) führte dazu die Wandheizung ein und Hüssener (J. 1883. 1215) verbesserte die Gas- und Luftzuführung. Bei den darnach gebauten 50 Oefen in Gelsenkirchen ist die Retorte 9 Meter lang, kegelförmig, im Mittel 0,575 Meter breit, 1,8 Meter hoch. Ihr nutzbarer Raum ist 88 Proc. des Gesammtraumes und fasst je 5,5 Tonnen fein gesiebter, trockener Kokskohlen, 1 Kubikm. derselben zu 690 Kilogrm. gerechnet. Die Destillation ist seit November 1882 in ununterbrochenem Betriebe. Anfänglich wurden fein gesiebte Gaskohlen von Gelsenkirchen verarbeitet; die Kohlen waren verhältnissmässig, weil nicht gewaschen, zu unrein, der Absatz machte Schwierigkeiten; ausserdem entstand aus der Unreinheit zu viel Lösche, so dass man vortheilhafter fand, namentlich auch wegen der zeitigen Preisverhältnisse, statt Gaskohlen zum grösseren Theile Fettkohlen zu verwenden. Die Garungsdauer, anfänglich 72 Stunden, wurde allmählich durch richtigere Vertheilung der Gase in die Kanäle auf 52 bis 56 Stunden heruntergedrückt. Um eine periodische Regelmässigkeit der Beschickungen und Entleerungen der Retorte zu erreichen, erfolgen dieselben gegenwärtig innerhalb 60 Stunden für den Ofen. Das Ausbringen betrug bei:

	Gaskohlen	Fettkohlen
Stückkoks	61,70 Proc.	75,0 Proc.
Kleinkoks	3,50	0,8
Lösche	9,18	1,2
Theer	2,72	2,77
Schwefelsaures Ammoniak	0,924	1,10

Der erhaltene Theer ist sehr dünnflüssig; 100 Kilogrm. desselben ergaben 58,83 Proc. Destillate, 39,51 Pech und 1,65 Proc. Verlust. Die nähere Untersuchung des Theeres lieferte:

An Benzol, scharf mit Schwefelsäure und Natron gereinigt und mehrfach fraktionirt:

von 80 bis 100° siedend	0,59
„ 100 bis 140° „	0,49
also von 80 bis 140° siedend	1,08
Sogen. „Solvent Naphta“	0,39
Phenol, scharf gereinigt	1,37
Reinanthracen nach Luck mit Schwefelsäure	0,95

während in allen Gastheeren bisher nur höchstens 0,25 bis 0,3 Proc. gefunden wurde.

Die Rohgase haben in der Vorlage über dem Ofen einen Druck von 2 Millim. Wassersäule und eine Durchschnittstemperatur von 75 bis 80°; die gereinigten Brenngase haben hinter den Waschern in der Brenngasleitung durchschnittlich 90 bis 110 Millimeter Wassersäule Druck und 15°. Die aus der Verbrennung und nach der Heizung der Retorten entstandenen Rauchgase, im vorliegenden Falle klare Abhitze, enthielten durchschnittlich:

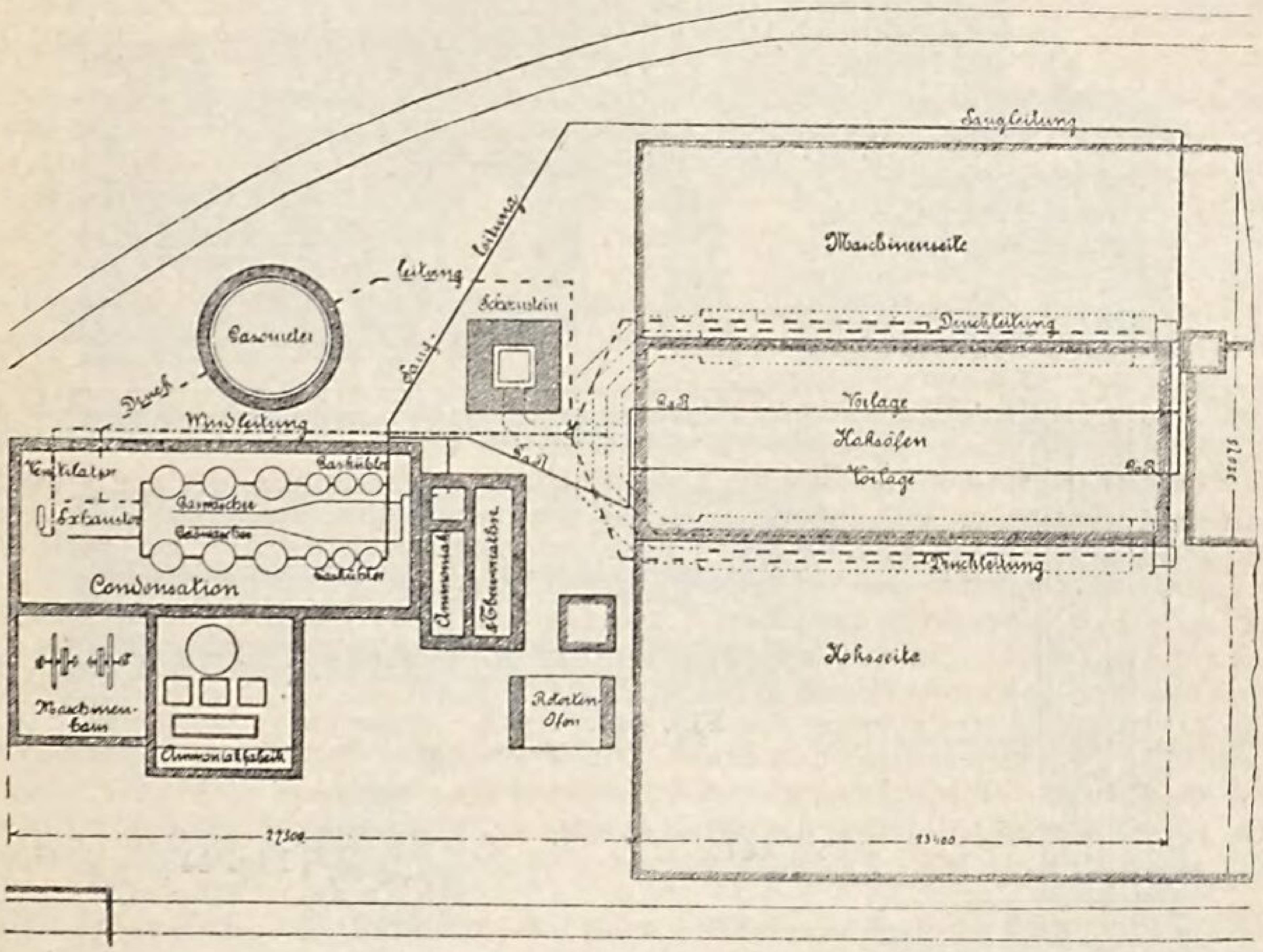
Kohlensäure	8,1 Proc.
Kohlenoxyd	0,4
Sauerstoff	0,3

und verdampften nach den vorliegenden Betriebszusammenstellungen etwa 0,91 bis 1 Kilogrm. Wasser für 1 Kilogrm. in die Retorten eingebrachter Kohle.

G. Hoffmann (J. 1884. 1240) verbindet die Koksöfen mit Siemens'schen Regeneratoren. Diese Einrichtung ist zuerst versuchsweise bei den Schlesischen Kohlen- und Kokswerken in Gottesberg ausgeführt, ohne Anlage von Condensationsapparaten für das Gas, dann mit sehr vollkommener Verflüssigungseinrichtung an einer Anlage von 20 Koksöfen auf der Zeche Pluto bei Wanne und an 20 Koksöfen bei den genannten Werken in Gottesberg. Die Ergebnisse dieser Anlagen sind so ausserordentlich günstige, dass nach derselben Einrichtung mit Gewinnung der Nebenprodukte in Deutschland im Augenblicke bereits 120 Koksöfen gebaut sind. Nachstehende Fig. 443 zeigt die Gesammtanordnung der Koksöfen und Condensation auf der Zeche Pluto, Fig. 444 bis 449 (S. 1024) veranschaulichen nähere Einzelheiten derselben. — Die Koksöfen mit lothrechten Zügen in den Seitenwänden (vgl. J. 1883. 1221) sind 9 Meter lang, haben eine lichte Weite von 0,6 Meter, eine Höhe von 1,6 Meter, bis zum Widerlager und die Entfernung von Mitte zu Mitte beträgt 0,95 Meter. Bei den gewöhnlichen Koksöfen ohne Theer- und Ammoniakgewinnung sind in den Verkokungsräumen Oeffnungen vorhanden, durch welche die Gase aus den Verkokungsräumen zuerst in die Seitenwände und dann in die Sohlkanäle ziehen, um dort mit zugeleiteter Luft zu verbrennen und durch diese Verbrennung die Verkokungskammer selbst für den Verkokungsprocess genügend zu heizen. Bei dem vorliegenden Ofen fehlt dagegen jede direkte Verbindung von Verkokungsraum und Wand; vielmehr hat ausser den Entlade- und den Beschickungsöffnungen, welche während des Betriebes geschlossen sind, dieser Ofen nur 2 Oeffnungen *a* im Gewölbe, durch welche die bei dem Verkokungsprocesse entwickelten Gase aus dem Ofen entweichen können. In der Seitenwand des Ofens ist unter dem Widerlager ein liegender Kanal *m* angeordnet, welcher über den sämmtlichen lothrechten Zügen der Seitenwand hergeht und eine Verbindung derselben ermöglicht.

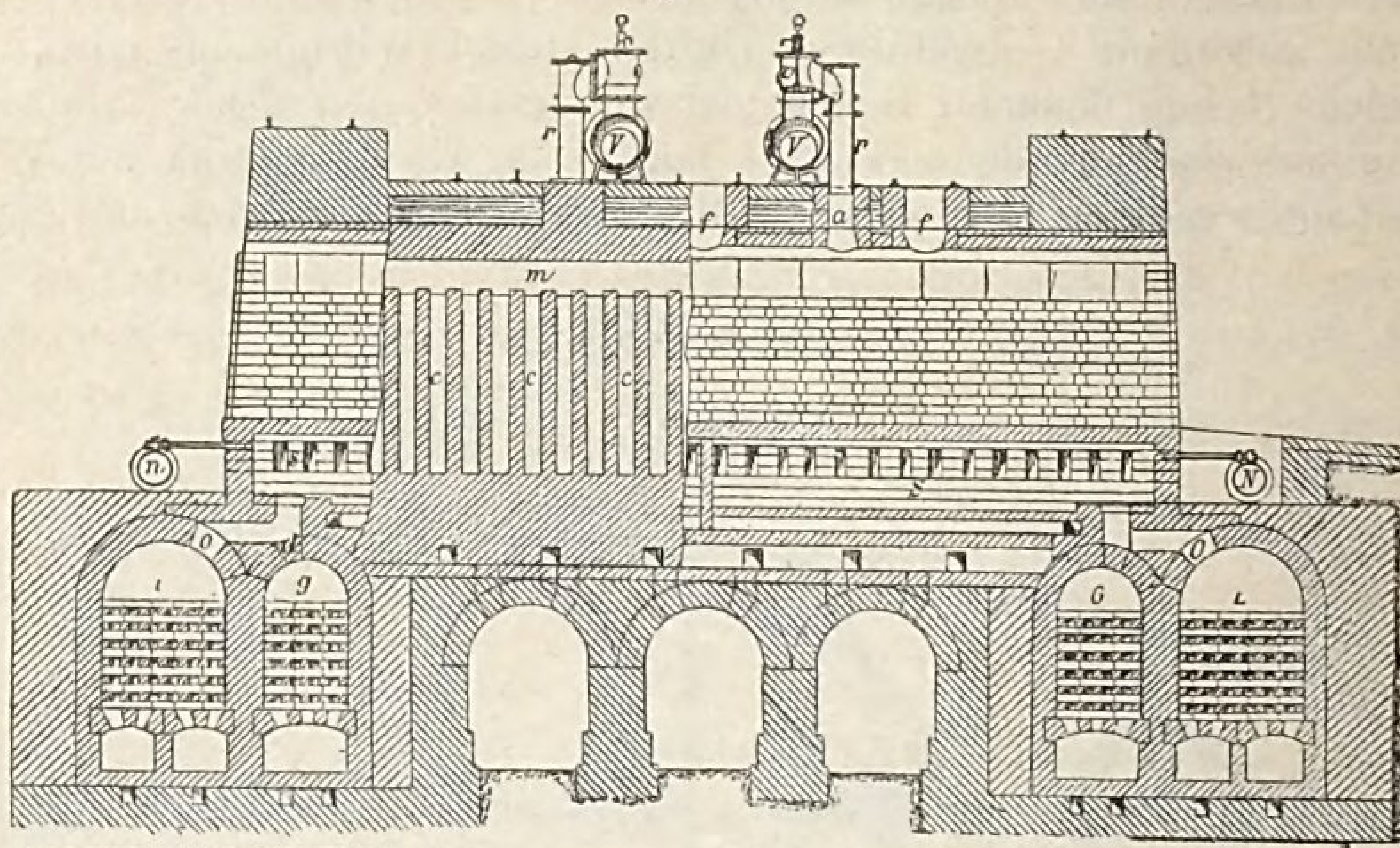
Jeder Sohlkanal ist in der Längsrichtung des Ofens durch eine Scheidewand in zwei Hälften *s* und *S* getheilt. Jede dieser Hälften steht in Verbindung mit zwei Regeneratoren, welche neben einander liegen und von denen *g* und *G* zur Erhitzung des zur Verbrennung zu verwendenden Gases, *l* und *L* zur Erhitzung der zur Verbrennung dieses Gases nothwendigen Luft dienen soll. Diese Regeneratoren sind lange Kanäle,

Fig. 443.



mit Steinen gitterartig ausgesetzt, um eine grosse Oberfläche zu erzielen. Dieselben gehen unter der ganzen Gruppe her und an deren Ende stehen die beiden Luftregeneratoren *l* und *L* durch eine Wechselklappe entweder mit dem Luftzuströmungsrohre, oder mit dem Schornsteine in Verbindung; dabei sind die Gasregeneratoren *g* und *G* ebenfalls durch eine besondere Wechselklappe entweder mit dem Gaszuströmungsrohre, oder mit dem Schornsteine in Verbindung gebracht. Sind nun die Oefen in Hitze und durch *f* mit Kohlen beschickt, so entweichen die Gase der verkokenden Kohlen durch die Oeffnung *a* in die Steigrohre *r* und gehen bei geöffnetem Ventile *v* in die Vorlage *V*. Von hier ziehen die Gase zur Condensationsanlage, wo sie in den Gaskühlern *K* gekühlt und dann in den Gaswaschern (sogen. Scrubber) *W* gewaschen werden (vgl. Fig. 447 bis 449 S. 1024). Die Gase werden dann durch das gleiche Gebläse, welches dieselben nach den Kühlapparaten hingesaugt hat und das überhaupt die ganze Bewegung der Gase veranlasst, wieder von der Condensation weg nach den Oefen hingedrückt und zwar je nach Stellung der Wechselklappe des Gasdruckrohres entweder nach dem auf der einen Seite liegenden Gasregenerator *g*, oder nach dem auf der anderen Seite liegenden Regenerator *G*. — Nehmen wir an, das Gas gehe zum Gasregenerator *g*, so wird die Wechselklappe der Luftregeneratoren so gestellt, dass die eingeblasene Luft in den Luftregenerator *l* tritt. Dieser und der Gasregenerator *g* münden bei jedem Ofen durch neben einander liegende Oeffnungen *o* und *d* in den Sohlkanal *s*. Die Verbrennung findet theils im Sohlkanale selbst, theils auf dem weiteren Wege statt. Der gesammte

Fig. 444.



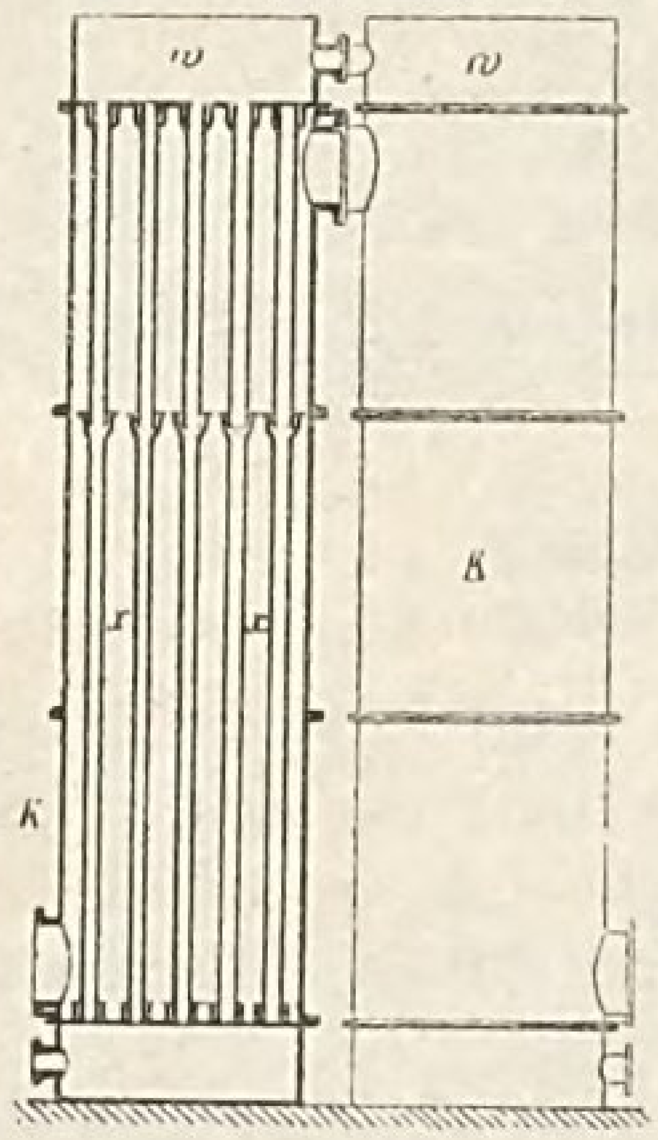


Fig. 447.

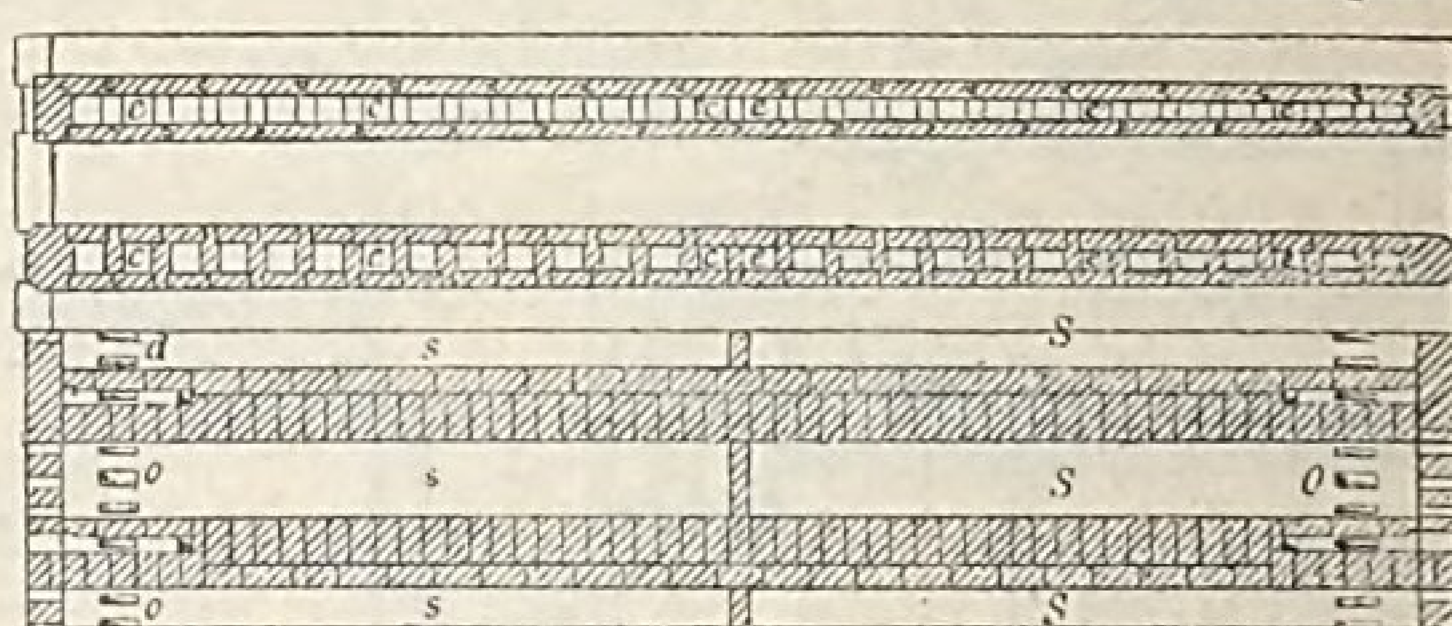


Fig. 446.

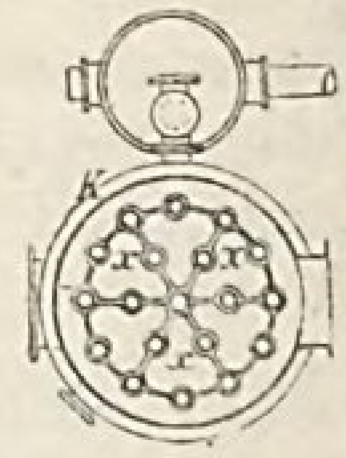


Fig. 448.

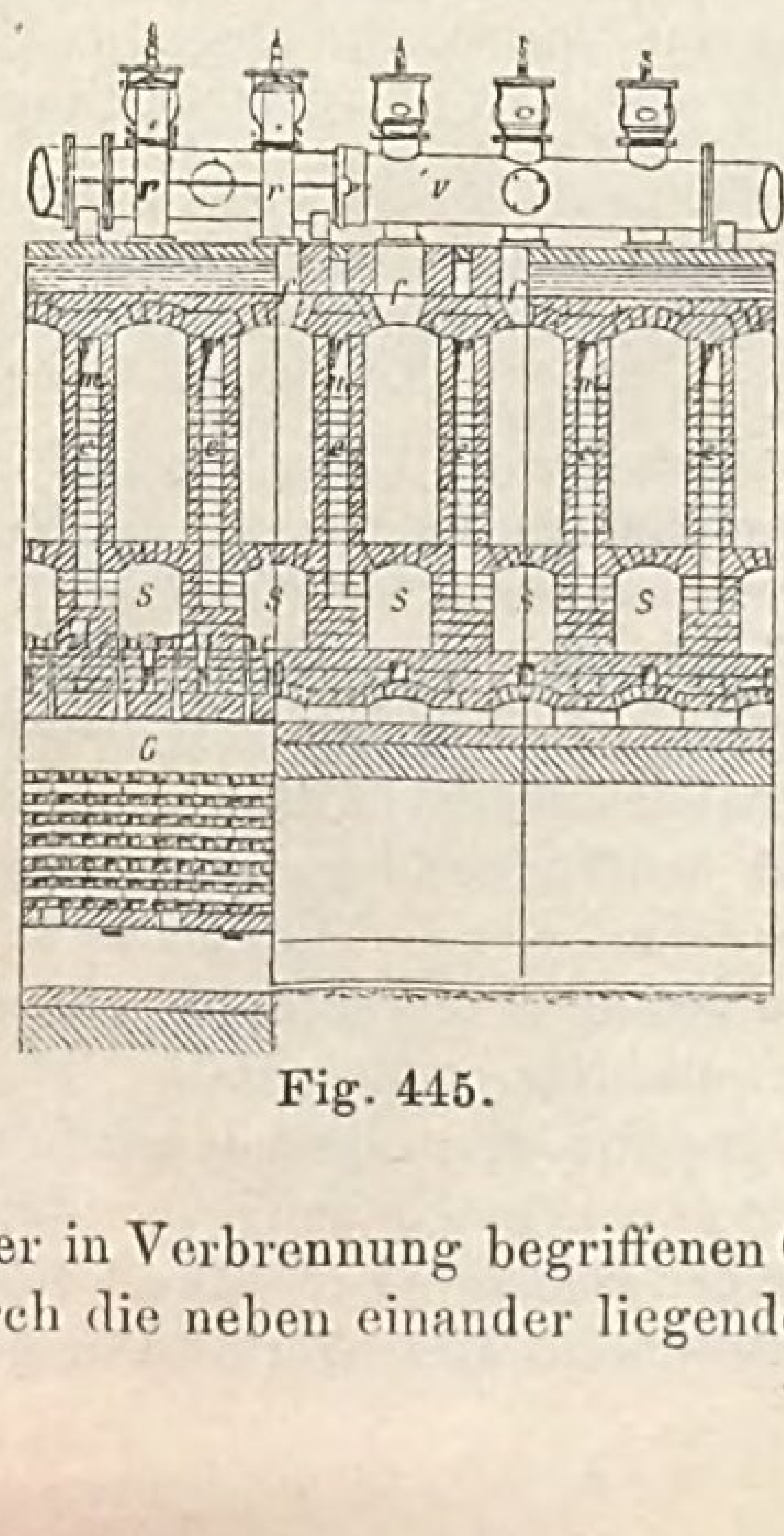


Fig. 445.

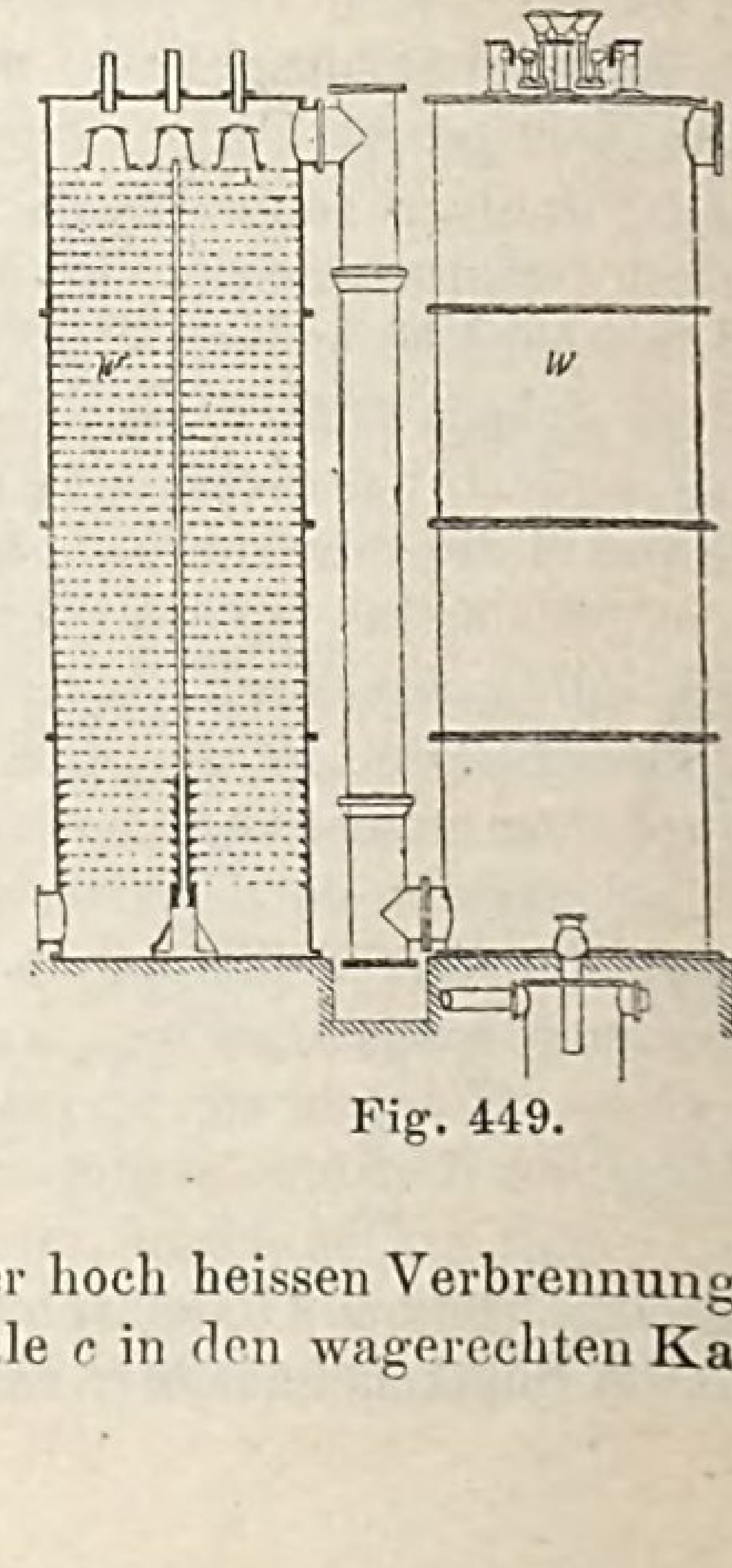


Fig. 449.

Strom der in Verbrennung begriffenen Gase und der hoch heissen Verbrennungsprodukte geht durch die neben einander liegenden Steigkanäle c in den wagerechten **Kanal** m und

von da, durch die lothrechten Züge *e* abfallend, in den Sohlkanal *S*, von wo die nunmehr sämmtlich als verbrannt anzunehmenden Gase durch den Luftregenerator *L* und den Gasregenerator *G* zum Kamine entweichen und auf diesem Wege ihre Hitze an das Gitterwerk der Regeneratoren abgeben. Nach einer bestimmten Zeit, etwa 1 Stunde, werden die beiden Wechselklappen umgestellt und es tritt alsdann der umgekehrte Weg ein. Das Gas tritt aus der Condensation in den Gasregenerator *G*, die Luft in den Luftregenerator *L*. Die Verbrennung findet im Sohlkanale *S* statt. Die Stromrichtung des Gases, der Luft und der Verbrennungsprodukte geht durch *e* nach *m* und dann durch *c* nach *s* und durch die Regeneratoren *l* und *g* zu dem Kamine.

Dies ist die ursprüngliche Einrichtung der Koksöfen auf Zeche Pluto; es wurde jedoch von Anfang an darauf verzichtet, das Gas zu regeneriren, so dass nur die Luft vorgewärmt wird und zwar aus folgenden Gründen: Das Nebeneinanderliegen der langen Gas- und Luftregeneratoren kann durch mögliche Undichtigkeiten der Zwischenwände zu einer Vermischung von Gas und Luft bereits in den Regeneratoren, also zu Schmelzungen in denselben führen, was Betriebsstörungen zur Folge haben müsste. Ferner geht bei jeder Umstellung der Wechselklappe ein ganzer Regeneratorinhalt an Gas verloren und dieser ist bei der Grösse der Regeneratoren nicht unbedeutend. Zudem kommt das bei der Umstellung weggehende heisse Gas zwischen Klappe und Schornstein mit dem Inhalte des heissen Luftregenerators zusammen und es können Explosionen erfolgen. Endlich ist das Volumen der zur Verbrennung des Gases nothwendigen Luft ungefähr das 6fache des Gases; es erscheint also bei dieser Zusammensetzung einfacher und wichtiger, die grosse Masse Verbrennungsluft allein auf eine sehr hohe Temperatur zu bringen, als ausser der Verbrennungsluft auch noch die kleine Menge Gas zu erhitzen und die hierzu nöthige Hitze der Verbrennungsluft zu entziehen. Man benutzt daher beide neben einander liegende Regeneratoren nur für die Luft und führt das Gas aus dem von der Condensation zurückkommenden Gasdruckrohre je nach Stellung der Wechselklappe entweder nach dem Rohre *n*, oder nach dem auf der anderen Seite der Koksöfen liegenden Rohre *N*. An jedem Ofen ist durch eine kleine Gasdüse, welche mit einem Hahne versehen ist, eine Verbindung zwischen Gasdruckrohr und Ofensohlkanal hergestellt. Die Klappe im Gasdruckrohre und die Klappe im Ende der Luftregeneratoren werden entsprechend gestellt. Wenn also das Gas durch die Gasdruckleitung und deren Düsen in die Sohlkanäle auf der einen Seite tritt, so streicht auch die Luft durch die auf der gleichen Seite befindlichen Regeneratoren in dieselben Sohlkanäle und die Verbrennung und der Weg der Verbrennungsprodukte ist der schon dargelegte. Bei der Umstellung findet der umgekehrte Weg statt.

Statt der zwei Regeneratoren auf jeder Seite wendet man jetzt nur noch einen einzigen auf jeder Seite der Batterie an und dienen diese nur zum Wiedererhitzen der Luft. Durch diese einräumige Lufterhitzung mit wechselnder Zugrichtung kann die Verbrennungsluft ganz ausserordentlich rasch und hoch erhitzt werden, viel rascher und höher als durch diejenigen mehrräumigen Anlagen, welche auf der stetigen Erhitzung der Verbrennungsluft durch Wände hindurch beruhen, auf deren einer Seite die Abhitze heizt, während auf der anderen die zuströmende Verbrennungsluft sich erwärmen soll. Die Luft kommt bei dieser Siemens'schen Regeneration auf Zeche Pluto auf eine Temperatur von über 1000° und durch Anwendung einer so hochgradig heissen Luft als Verbrennungsluft wird es ermöglicht, dass von den aus der Condensation zurückkommenden kalten und durch den Verlust an Theer weniger heizkräftigen Gasen nur ein gewisser Theil gebraucht wird, um durch seine Verbrennung den Verkokungsprocess im Gange und die Oefen hinreichend heiss zu erhalten. Es hat sich beim Betriebe auf Pluto herausgestellt, dass man nicht das sämmtliche vorhandene Gas zur Heizung der Oefen verwenden darf, wenn die betreffenden Verbrennungsstellen u. dgl. nicht zu heiss werden sollen, und dass man also viel mehr Gas hat, als man zur Unterhaltung des Verkokungsprocesses braucht; es beträgt der Ueberschuss etwa 100 Kubikmeter für Ofen und Tag. Die Temperatur in Sohlkanälen und Seitenwänden ist so hoch, dass der Verkokungsprocess bei normaler Ladung, der Ofen mit 5750 Kilogrm. trockener Kohlen gerechnet, in 48 Stunden vor sich geht; sehr häufig ist die Garungszeit eine geringere. Wird die Garungszeit eine geringere, als erwünscht, so braucht man nur weniger Gas zuzuführen, um durch eine kleine Erniedrigung der Temperatur wieder eine Garungszeit von 48 Stunden zu bekommen. Man hat überhaupt den Process ganz ausserordentlich in der Hand, weil sowohl Gas, als Luft eingeblasen wird und die Mengen beider genau geregelt werden können. Die Güte des Koks ist eine ganz vorzügliche. Das Ausbringen an Koks ist in Folge des völligen Luftabschlusses um 7 Proc. höher als bei gewöhnlichen Oefen.

Die Gaskühler *K* (Fig. 447 und 448 S. 1024) sind eiserne stehende Cylinder, mit im Deckel und Boden derselben befestigten Eisenröhren *x*. Aus dem Aufsatze *w* strömt

Wasser durch die Eisenröhren nach unten und kühlt das Gas ab, welches seinen Weg zwischen diesen Kühlröhren der Richtung des kalten Wassers entgegen nimmt. Mehrere Gaskühler stehen so mit einander in Verbindung, dass das Kühlwasser, welches von dem ersten Gaskühler unten abfliesst, bei dem zweiten oben einfliesst und so fort, während das Gas den entgegengesetzten Weg macht. Das Gas hat nach seinem Entweichen aus dem Ofen im Steigrohre eine Temperatur von 600 bis 700°, in der Vorlage eine solche von 200 bis 400° je nach der Entfernung vom Steigrohre, vor den Gaskühlern eine Temperatur von 75 bis 120°, hinter denselben von 17 bis 30°. Durch die Abkühlung verliert das Gas einen grossen Theil Theer und Ammoniakwasser und zwar von dem gesammten Ammoniakwasser, welches die Condensation liefert, etwa 75 Proc. In den als Gaswascher dienenden stehenden eisernen Cylindern *W* (Fig. 449 S. 1024) ist in Abständen von etwa 10 Centim. eine grosse Zahl von gelochten Blechen über einander angebracht. Auf das oberste Blech tropft fortwährend kaltes Wasser, so dass von Blech zu Blech ein Regen von Wasssertropfen nieder- und dem Gase entgegenträufelt, welches in der dem Wasser entgegengesetzten Richtung sich bewegt und seinen Ammoniakgehalt an das Wasser abgibt. Das Ammoniak haltige Wasser fliesst unten ab und wird, wenn es noch nicht hinreichend stark an Ammoniak ist, nochmals und weiterhin so oft nach oben und dem Gase entgegen gepumpt, bis es für den Verkauf genügend reich an Ammoniak ist. Mehrere Gaswascher stehen so mit einander in Verbindung, dass das Gas bei seinem Durchgange durch dieselben in dem letzten vor seinem Austritte nur mit reinem Wasser in Berührung kommt und dass die Anreicherung des Ammoniakwassers in denjenigen Gaswaschern stattfindet, in welche das Gas zuerst eintritt. Die Gaswascher entfernen die in den Gaskühlern noch übrig gebliebenen 25 Proc. des Ammoniakgehaltes und bringen auch zugleich mit dem Ammoniakwasser noch sehr viel Theer zur Ausscheidung. Die Temperatur des Gases wird bei Anwendung von genügend kaltem Wasser in den Gaswaschern bis auf 13° heruntergebracht. Die Trennung des Theeres und Ammoniakwassers findet in Cisternen nach dem specifischen Gewicht statt. Das Ammoniakwasser wird für den Verbrauch so lange auf den Gaswaschern angereichert, bis es etwa 3 bis 3,5° B. hat, entsprechend 1,78 Proc. Ammoniak; da nun etwa 14 Proc. 3grädiges Ammoniakwasser entfallen, so stellt sich die Ausbeute an Ammoniak, auf schwefelsaures Ammoniak gerechnet, auf etwa 1 Proc. der trockenen Kohle.

Auf Zeche Pluto wird das Ammonikwasser nicht auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet, sondern als Ammoniakwasser nach seinem Ammoniakgehalte nach Graden Beaumé verkauft. Die Theerausbeute betrug hier im Durchschnitte des besten Betriebsmonates 3,46 Proc., bezieh. des schlechtesten Monates 2,78 Proc., auf trockene Kohle gerechnet. Diese Schwankungen des Ausbringens sind darauf zurückzuführen, dass man längere Zeit nur unbedeutende Mengen Kühlwasser zur Verfügung hatte. Der Kühlwasserbedarf ist für jeden Ofen täglich 5 Kubikm. — Der Gehalt des Theeres an den in Betracht kommenden Stoffen ist nach Untersuchungen von Knublauch auf wasserfreien Theer berechnet:

Benzol	0,954 bis 1,06 Proc. vom Theer,
Naphtalin	4,27 „ 5,27 „ „ „
Anthracen . . .	0,575 „ 0,64 „ „ „
Pech	etwa 50 „ „ „

Von diesem Peche kann je nach der Menge des unlöslichen Rückstandes noch ein mehr oder weniger grosser Theil bei fortgesetzter Destillation übergetrieben werden. Der in concentrirter Essigsäure oder Benzin unlösliche Rückstand beträgt 10 bis 25 Proc. des Theeres. — Wie schon erwähnt, sind in jedem Ofen 100 Kubikm. Gas übrig, welches folgende Zusammensetzung hat (siehe S. 1027 oben).

Das Gas hat etwa die halbe Leuchtkraft wie das der Kölner Gasanstalt, dessen Analyse mit angeführt ist (vgl. S. 948). Kleine Mengen dieses Gases verwendet man auf Zeche Pluto als Leuchtgas unter Benutzung grösserer Brenner. Das Gas kann aber auch ebenso zur Heizung von Kesseln oder zu anderen Heizzwecken verwendet werden und es steht

	Kokereigas	Kölner Leuchtgas
Benzoldampf	0,60	1,54
Aethylen (C_2H_4)	1,61	1,19
Schwefelwasserstoff	0,42	—
Kohlensäure	1,39	0,87
Kohlenoxyd	6,41	5,40
Wasserstoff	52,69	55,00
Methylwasserstoff (CH_4)	35,67	36,00
Wasser	1,21	—
	100,00	100,00

demselben hier vor Allem der grosse Vortheil zur Seite, dass es als Heizmaterial sehr weit weggeleitet werden kann. Im Uebrigen kann auch die Abhitze aus den Regeneratoren, welche mit 420° in den Schornstein entweicht, noch sehr gut zur Kesselheizung verwendet werden, am besten vielleicht unter gleichzeitigem Verbrennen des überschiessenden Gases mit heisser Luft aus den Kühlkanälen der Koksöfen, aus Aussparungen in der Umgebung der Regeneratoren oder aus den Regeneratoren selbst. Eine derartige Verwendung der Abhitze und des überschiessenden Gases zur Kesselheizung kommt demnächst auf einer Kokerei in Westfalen in Betrieb.

Der Geldertrag aus der Gewinnung der Nebenprodukte hängt, abgesehen von der Construction der Koksöfen und der Condensation, auch abgesehen von der sorgsamen Führung des Betriebes, wesentlich von der Zusammensetzung der Kohle ab, d. h. von dem Reichthume an Gas, an Theer und an Ammoniak. Gute Kokskohlen eignen sich also jedenfalls vorzugsweise zu einer Verkokung mit gleichzeitiger Gewinnung der Nebenprodukte. Bei Annahme des heutigen Theerpreises von 5,50 Mark für 100 Kilogrm. stellt sich auf 10 Tonnen trockene Kohlen der Reinerlös an Theer bei einem Ausbringen von 3,5 Procent auf 19,25 Mark. Die Ammoniakausbeute der Kohlen ist in Westfalen allgemein etwa 1 Proc. der trockenen Kohlen auf schwefelsaures Ammoniak gerechnet. In Oberschlesien ist die Kohle meist noch reicher an Ammoniak und geht bis zu 1,37 Proc. der trockenen Kohle auf schwefelsaures Ammoniak berechnet. In Niederschlesien ist der Gehalt etwa 0,8 bis 0,9 Proc., also niedriger, und im Saarbrücker Bezirk sogar nur 0,7 bis 0,8 Proc., immer auf schwefelsaures Ammoniak und trockene Kohle berechnet. Bei Annahme des heutigen Marktpreises von 27 Mark für 100 Kilogrm. schwefelsaures Ammoniak und bei Abzug von 5 Mark Fabrikationskosten für 100 Kilogrm. schwefelsaures Ammoniak stellt sich der Reinerlös an Ammoniak auf 10 Tonnen trockene Kohle bei einem Ausbringen von 1,37 Proc. Ammoniaksulfat auf 30,10 Mark. Man kann annehmen, dass ein Koksofen, der mit allen Condensationsanlagen zur Gewinnung der Nebenprodukte ausgerüstet ist, das 3 bis 4fache von einem gewöhnlichen Koksofen kostet. Wenn also auch das Erträgniss solcher Anlagen mit Gewinnung von Nebenprodukten ein gutes ist, so werden doch die hohen Anlagekosten einer allzu raschen Verbreitung solcher Oefen im Wege stehen. Eine langsame Entwickelung dieses Industriezweiges kann aber für dessen Erträgniss nur von Nutzen sein. Da jährlich in

England	etwa 350 000	Tonnen Theer
Frankreich	„ 55 000	
Belgien	„ 50 000	
Holland	„ 15 000	
Deutschland	„ 62 500	
also zusammen	532 500	Tonnen Theer

allein zur Destillation gelangen (vgl. S. 798), so üben die von 1000 Koksöfen gelieferten 27 000 Tonnen Theer keinen Einfluss auf die Preisverhältnisse. Ferner würden schon zur Deckung der Einfuhr an Ammoniaksulfat in Deutschland etwa 6000 Koksöfen erforderlich sein. — In Niederschlesien ist eine derartige Anlage in Gottesberg im Betriebe.

Bekanntlich gelingt es nie, den gesammten Stickstoff der Steinkohle bei der trockenen Destillation in Ammoniak überzuführen. So fand W. Foster bei der Destillation einer Steinkohle mit 1,73 Proc. Stickstoff 14,51 Proc. des Gesammtstickstoffes als Ammoniak, 1,56 Proc. als Cyan, 35,26 Proc. im Gase und 48,66 Proc. in den Koks. Winkler (J. 1884. 1249) untersuchte die verarbeiteten Kohlen und die gewonnenen Koks der Koksanlage in Deuben. Die eingesetzte Beschickung von 50 Hektol. oder 4061,5 Kilogrm. Steinkohle hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	58,44
Wasserstoff	3,75
Sauerstoff	5,99
Stickstoff	1,08
Schwefel	1,92
Asche	10,05
Wasser	18,77
	100,00

und lieferte:

15,0 Hektol.	oder	719,5	Kilogrm.	guten Koks
33,0 „	„	1359,5	„	Cinder
2,3 „	„	144,0	„	Koksasche
50,3 Hektol.	oder	2223,0	Kilogrm.	

Im Verhältnisse dieser Gewichte wurde die Durchschnittsprobe zusammengesetzt, welche bestand aus:

Kohlenstoff	72,88
Wasserstoff	0,48
Sauerstoff	2,31
Stickstoff	0,56
Schwefel	2,56
Asche	18,36
Wasser	2,85
	100,00

Demnach lieferten 100 Th. obiger Steinkohle bei der Verkokung

53,2 Th. Koks			46,8 Th. flüchtige Produkte		
mit		entsprechend	mit		entsprechend
Kohlenstoff	39,91 Th.	68,3 Proc.	Kohlenstoff	18,53 Th.	31,7 Proc.
Wasserstoff	0,26	6,9	Wasserstoff	3,49	93,1
Sauerstoff	1,27	21,2	Sauerstoff	4,72	78,8
Stickstoff	0,31	28,7	Stickstoff	0,77	71,3
Schwefel	1,40	72,9	Schwefel	0,52	27,1
Asche	10,05	100,0	Asche	—	8,0
Wasser	—	0,0	Wasser	18,77	100,0
	53,20 Th.			46,80 Th.	

Wie viel von dem bei diesem Versuche in die flüchtigen Produkte übergegangenen Stickstoffe darin in Gestalt von Ammoniak enthalten war, liess sich nicht ermitteln. Winkler nimmt aber an, dass jährlich 18 000 000 Tonnen Steinkohlen verkokt werden, woraus man 58 600 Tonnen Ammoniak gewinnen könnte, d. h. etwa so viel Stickstoff, als der Landwirthschaft in Gestalt von südamerikanischem Salpeter zugeführt wird.

Die aus den Koksöfen oder Retorten gezogenen Koks werden entweder mit Wasser abgelöscht oder durch Bedeckung mit Asche gedämpft. Ersteres Verfahren ist bis jetzt fast überall eingeführt, es beansprucht den geringeren Raum, erfordert weniger Arbeit und gibt dem Koks ein besonderes silberglänzendes Ansehen. Die Nachtheile der Ablöschung mit Wasser bestehen darin, dass man dem Koks einen Stoff zuführt, dessen demnächstige Beseitigung (Verdampfung) beim Verbrennungsprocesse eine grössere Menge Wärme in Anspruch nimmt, und ferner darin, dass gewissenlose Producenten durch das über Erfordern zugeführte Löschwasser das Gewicht des Koks zum Nachtheil der Käufer vermehren. Die Wasseraufnahmefähigkeit der drei Hauptschichten der Koksbeschickungen ist eine sehr verschiedene. Die schaumigere, poröse Kopfschicht nimmt bis zu 120 Proc. ihres Gewichtes an Wasser auf. Die Hauptmasse der Beschickung, die Mittelschicht, bindet nur bis zu $1^1/_2$ Proc. und endlich die Fussschicht bis zu 13 Proc. ihres Gewichtes an Löschwasser. Im Durchschnitt kann man annehmen, dass Koks, denen eben nur das zum Ablöschen erforderliche Wasser zugeführt wird, dadurch um 6 Proc. ihres Gewichtes zunehmen. Gedämpfte Koks, kalt in Wasser geworfen, binden nicht $^1/_3$ so viel Wasser, wie die in glühendem Zustande mit Wasser abgelöschten.

Eigenschaften und Brennwerth der Koks. Die Koks bilden, wenn sie zweckmässig dargestellt worden sind, eine gleichartige, dichte und feste Masse, die schwer zu zerbrechen und zu zerdrücken ist und keine allzugrossen Blasenräume enthalten darf. Koks, aus backenden Stückkohlen in Meilern dargestellt, zeigen blumenkohlähnlich gewundene Contouren und ein geflossenes Ansehen, was aber keineswegs die Folge einer Schmelzung, sondern der feinen Zertheilung von Kohlenstoff ist, der sich bei hoher Temperatur aus den bei Beginn der Verkokung sich bildenden Kohlenwasserstoffen abscheidet. Die Farbe ist schwarzgrau bis eisengrau, der Glanz ein matter Metallglanz. Schwefel soll sich in guten Koks nur in sehr geringer Menge finden. Der Schwefel findet sich in der Steinkohle bekanntlich meist als Schwefelkies; während des Verkokens destillirt aber nur ein Theil des Schwefels ab und es bleibt eine niedrigere Schwefelungsstufe des Eisens zurück, welche noch fähig ist, an erhitztes Eisen und Kupfer Schwefel abzugeben und demnach Metallgegenstände (Rohrstäbe, Dampfkessel) zu zerstören, oder auf das Schmelzprodukt (Roheisen) einzuwirken. Der organisch gebundene Schwefel wird nur zum kleinen Theile beim Verkoken entfernt.

Zusammensetzung und Brennwerth der Koks. Wegen ihrer Dichte und des Mangels an brennbaren Gasen ist die Brennbarkeit der Koks so gering, dass sie zu ihrer Entzündung starke Glühhitze und zum Fortbrennen einen gepressten Luftstrom verlangen. Der Brennwerth beträgt 7000 bis 7500 W.-E.

Herstellung der Kohlensteine.

Briquetten. Unter Kohlensteine (Briquetten) versteht man ein ursprünglich pulverförmiges Brennmaterial, in der Regel Hüttenabfall, wie Steinkohlenklein, Sägespäne, welchem man durch Vermischen mit einem Bindemittel, gewöhnlich mit Theer oder Thonbrei, und Pressen eine geeignete Form, in der Regel die von Ziegeln gegeben hat. In gewisser Hinsicht gehören die gepressten Torfziegel, die gepressten Braunkohlenziegel und die in Formen gestampfte und getrocknete ausgelaugte Lohe (Lohkuchen, Lohkäse) hierher.

Geformte Holzkohle. Die geformte Holzkohle (Pariser Kohle), welche seit ungefähr 40 Jahren von Popelin-Ducarre in Paris in den Handel gebracht wird, besteht aus Holzkohle, welcher man durch Beimischen von Holztheer und Verkohlung des letzteren Zusammenhang ertheilt hat. Die Holzkohle wird mit 8 bis 12 Proc. Wasser versetzt und zwischen glatten Walzen zu einem gröblichen Pulver gemahlen. 100 Kilogrm. Kohlenpulver werden mit 33 bis 40 Liter Steinkohlentheer durchknetet; die durchknetete Masse wird darauf in einer eigens hierzu construirten Maschine in die Form von Cylindern gebracht. Die geformten Kohlencylinder werden 36 bis 48 Stunden lang an der Luft ausgetrocknet und darauf in Muffelöfen verkohlt. Die geformten Kohlen haben vor den gewöhnlichen Kohlen den Vorzug, dass sie wenig zerreiblich, daher transportabel sind, mehr Hitze geben, langsamer und regelmässiger verbrennen; ein Stück, einmal angezündet, brennt an der Luft fort, was bekanntlich die Koks nicht thun. — Hierher gehört auch die präparirte oder gepresste Holzkohle (Presskohle, Pyrolith), bestehend aus Holzkohlenpulver, etwas Salpeter und einem Bindemittel (Dextrin oder Kleister). Durch den Salpeter (Perusalpeter) wird die Entzündlichkeit der Kohle erhöht und das Fortbrennen derselben erleichtert. Man verwendet die Presskohle massenhaft zum Heizen der Eisenbahnwaggons, als Heizmaterial für kleine Wärmöfen, ferner für bautechnische Zwecke zum Austrocknen der Zimmer in neugebauten Häusern, wo die entwickelte Kohlensäure sich mit dem Kalk des Mörtels verbindet und zum Erhärten desselben beiträgt. Ein sehr mangelhafter Brennstoff sind die mit viel Reclame von Nieske in den Handel gebrachten aus Holzkohlenpulver geformten Stücke, Carbonatron genannt.

Kohlenbriquetten. Die Kohlenziegel (Kohlenbriquetten, Brennsteine) [1] be-

1) Siehe Th. Oppler (Fabrikbesitzer in Doos bei Nürnberg), Die Fabrikation der künstlichen Brennstoffe, Berlin 1861; A. Habet's, De l'agglomération des combustibles, Paris 1870 und Adolf Gurlt, Die Bereitung der Steinkohlen-Briquettes, Braunschweig 1880. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe. Braunschweig 1886.

stehen aus Steinkohlenklein und einem Bindemittel, welches theils organischer, theils unorganischer Natur ist. Kohlenklein und Bindemittel werden vereinigt und dann unter Pressen in die übliche Ziegelform gebracht.

Zu den Bindemitteln organischer Art, welche man in der Briquettenfabrikation anwendet, gehören besonders Steinkohlentheer, weiches und hartes Steinkohlenpech, natürlicher Asphalt, Stärkekleister aus Kartoffel- oder Getreidemehl, Eiweiss, Melasse u. dgl.; zu den letzteren Letten, Gyps, Alaun mit Kalk, Wasserglas u. dgl. Gegen die Anwendung der organischen Bindemittel macht sich besonders ihr hoher Preis geltend; gegen die der bisher angewendeten unorganischen Bindemittel theils ihr Preis, theils ihre geringe Bindekraft, wegen deren sie in so grosser Menge zugesetzt werden müssen, dass dadurch der Aschengehalt des Produkts wesentlich vermehrt und so sein Heizwerth beeinträchtigt wird. C. Hilt schlägt als Bindemittel Papiermasse, namentlich Holzcellulose vor. Die Cellulose wird in einem Rührwerk unter Zusatz von 10 Thln. heissem Wasser auf 1 Th. Trockensubstanz zu einem Brei angerührt, dem noch ein Bindemittel (als welches Leimlösung, Kalkmilch, Wasserglas, Steinkohlenpech angegeben werden) zugesetzt wird. Diese Masse wird im Verhältniss von 1:10 mit Kohle in einem Carr'schen Desintegrator oder einer ähnlichen Maschine innig gemischt. Dann kommt die Mischung in ein horizontales Knetfass, welches durch Dampf und heisse Luft von aussen geheizt wird. Dampf oder heisse Luft wird auch in die Masse gepresst, je nachdem diese Masse zu wenig oder zu viel Feuchtigkeit enthält, da für das jetzt folgende Pressen ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt der Masse, zwischen 6 und 10 Proc. förderlich ist. Um die aus der Pressmaschine kommenden Briquetten vor der Einwirkung der Feuchtigkeit zu schützen, werden sie zuweilen in Wasserglas oder eine Lösung von Harz in Benzin getaucht.

Gasförmige Heizmaterialien.

Gasförmige Heizmaterialien. Die Benutzung gewisser brennbarer Gase und Gasgemenge als Heizmaterial bei hüttenmännischen Processen ist schon seit Jahren vorgeschlagen worden, jedoch erst in neuerer Zeit in der Metallurgie, wie in der chemischen Technik überhaupt, zur Ausführung gelangt. Die gegenwärtig als Heizmaterial angewendeten Gase sind entweder Gichtgase oder Generatorgase oder Wassergas. Mit dem ersteren Namen bezeichnet man nicht nur die der Gicht eines Eisenhohofens entströmenden Gase, sondern überhaupt eine jede Flamme, welche aus einem hüttenmännischen Ofen (z. B. Koksofen) unbenutzt entweicht. Die Zusammmensetzung der Gichtgase richtet sich selbstverständlich nach der Art des angewendeten Brennstoffes, nach der Temperatur und dem Druck der Verbrennungsluft und nach der Höhe über der Form, in welcher die Gase aufgefangen wurden. Sie sind stets Gemenge von Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff; bei Anwendung von Steinkohlen oder Koks enthält das Gasgemenge auch Ammoniak (J. 1884. 312 und 1300). Generatorgase. Die Generatorgase sind brennbare Gase, welche entweder in einem besonderen Ofen, dem Generator, aus festen Brennstoffen (mit oder ohne Mitwirkung eines Gebläses) erzeugt worden sind, oder es findet z. B. nach dem Systeme von Gröbe-Lürmann die Vergasung und Entgasung (d. i. die Austreibung der aus den Kohlen entstehenden Gase und Dämpfe) in getrennten Räumen statt [1]).

Nach C. Wilhelm Siemens erfolgt die Gasbildung im Generator mit erwärmter Luft (vgl. Fig. 450 bis 453). Der Brennstoff wird durch den Trichter *t* eingefüllt, die erzeugten Gase werden durch die in grosser Anzahl rings um den Ofen angeordneten Kanäle *a* abgeleitet, um in den ringförmigen Zug *c* zu gelangen, welcher, wie dies durch die punktirten Linien und die Pfeile dargestellt ist, durch den Zug *d* nach dem Ofen hinführt. Die Gase kommen mit der von den Regeneratorzügen durch den Kanal *l* aufsteigenden Luft zusammen und verbrennen. Nachdem die Flamme in

1) Vgl. J. 1877. 1113 u. 1128; 1878. 1240; 1879. 1243; 1885 Art. Feuerung; Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe.

dem Heizraume des Ofens ihre Arbeit vollbracht hat, tritt sie aus den dem Einlasse gegenüberliegenden Oeffnungen aus, welche die abziehenden Gase durch Kanäle *k* in die Regeneratorzüge *e* leiten, von wo sie endlich nach dem Schornsteine *S* gelangen. Die für die Verbrennung der Gase erforderliche Luft gelangt nach dem Regenerator

Fig. 450.

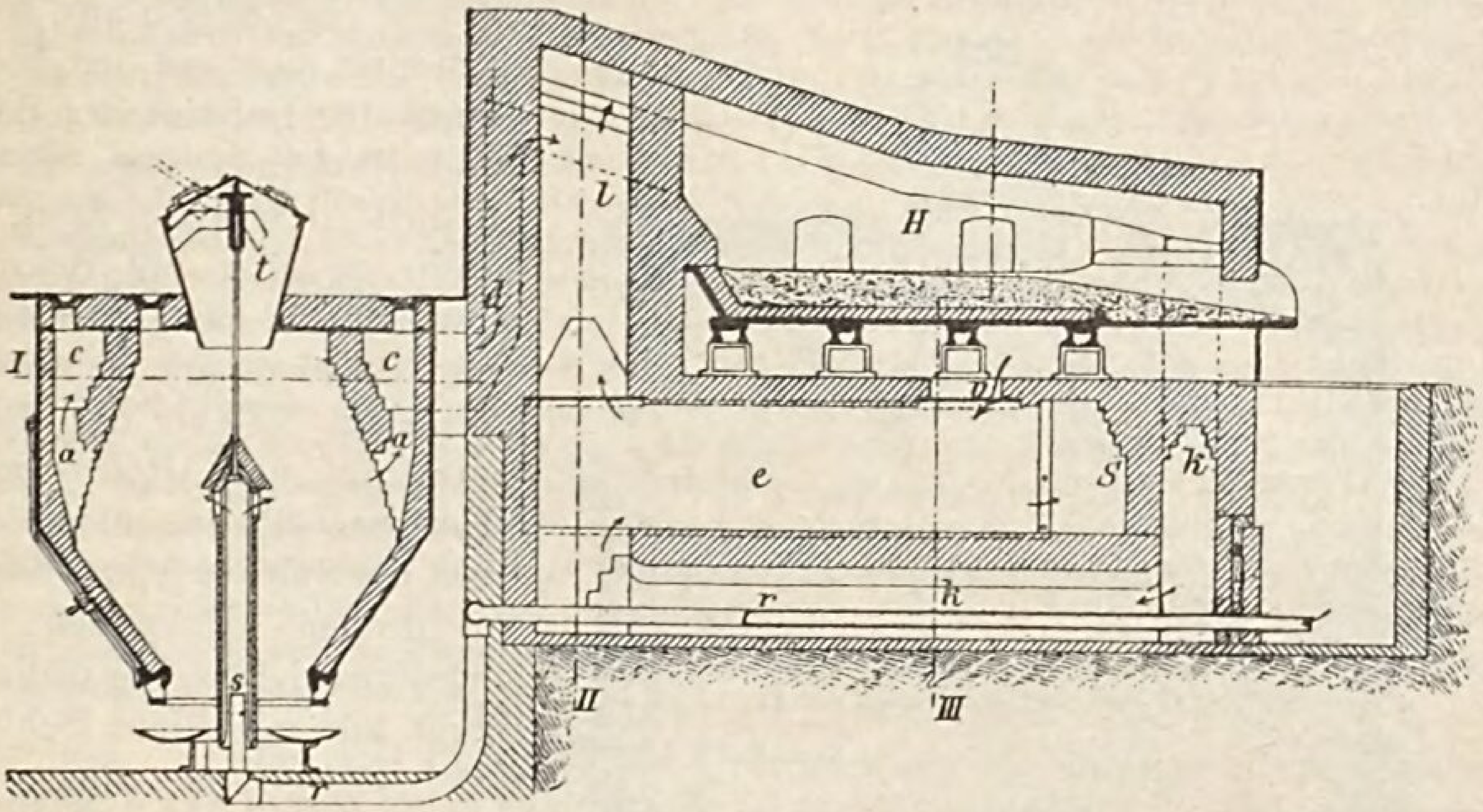
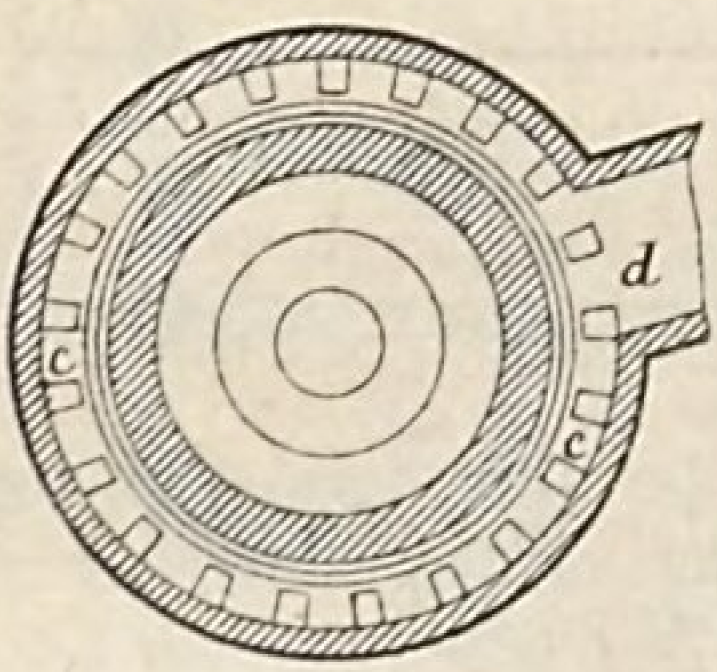
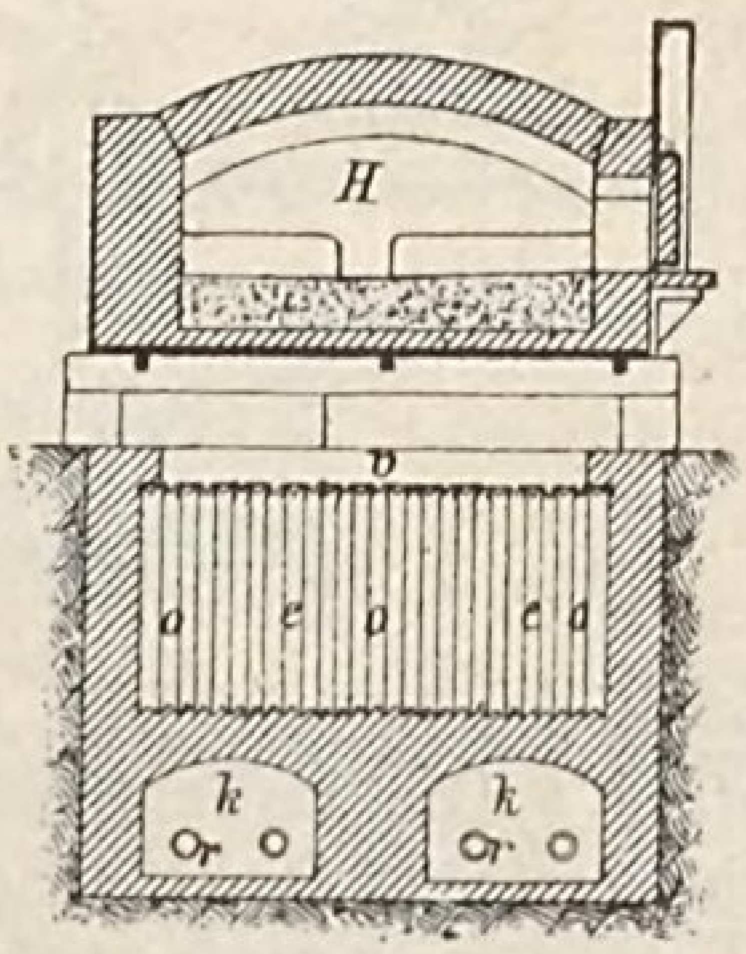


Fig. 451.



Schnitt I

Fig. 452.



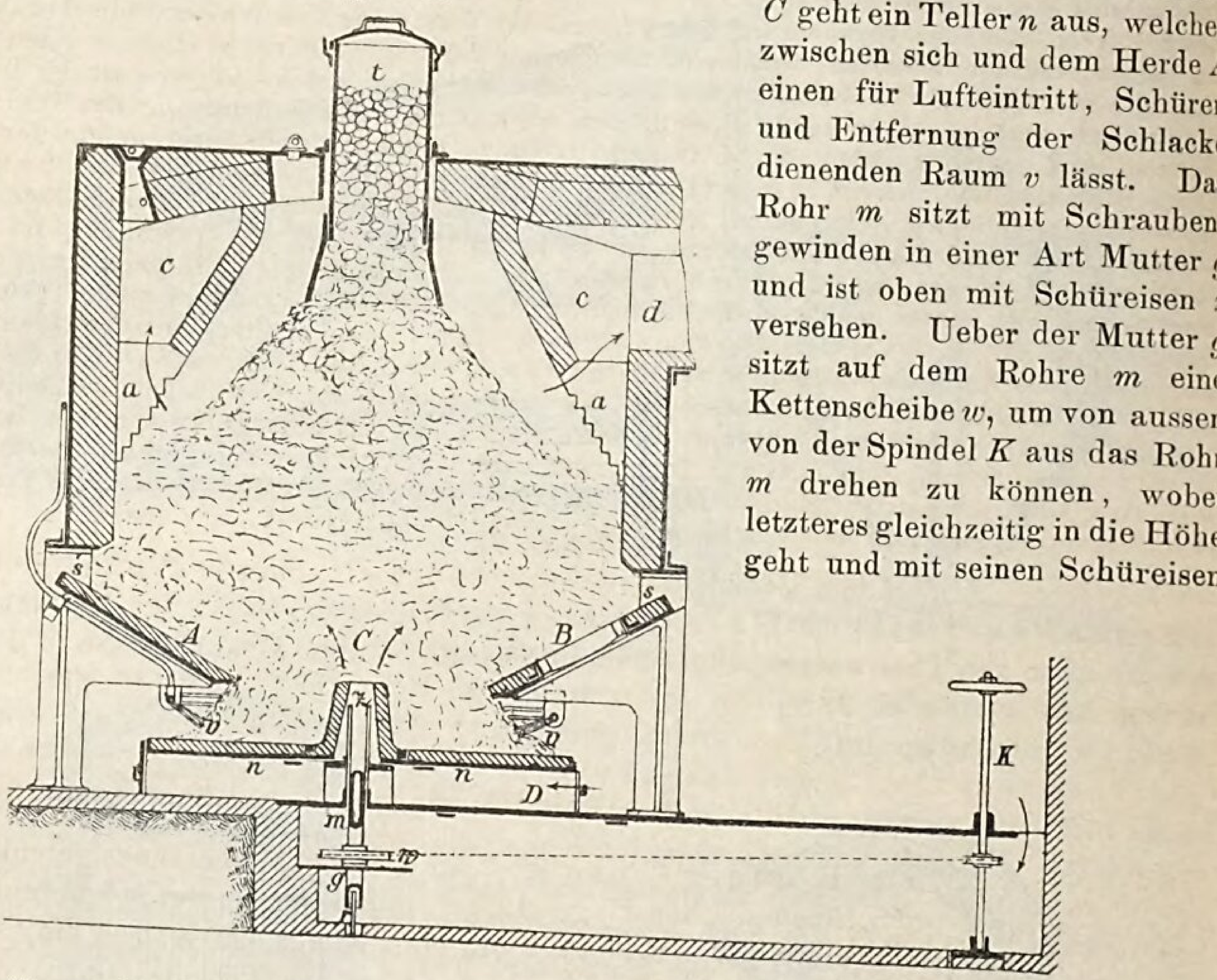
Schnitt III.

durch die Oeffnungen *v*, welche zu den Regeneratorzügen *o* führen, die ihrerseits am anderen Ende mit dem bereits erwähnten Kanale *l* in Verbindung stehen. Ein Theil der von den Regeneratorzügen kommenden Luft kann nach dem Gasgenerator geleitet werden, um dort den daselbst vorhandenen Brennstoff zu verflüchtigen, oder, wie in der Zeichnung dargestellt, die für diesen Zweck erforderliche Luft kann durch besondere Röhren *r* erhitzt werden, welche nach einem am Fusse des Gasgenerators befindlichen Strahlgebläse *s* führen. In einen am Fusse des Generators befindlichen, mit Wasser gefüllten Behälter fallen die Rückstände und Aschentheile aus dem Ofen. Der hierdurch erzeugte Dampf tritt in den Gasgenerator, woselbst derselbe in Gegenwart der glühenden Kohlen zersetzt wird und dazu dient, die erzeugten Gase anzureichern. Anstatt den Gebläsewind am Fusse des Gasgenerators einzuführen, kann derselbe auch an der Decke des Ofens eingeführt werden. Statt ferner heisse Luft aus den Regeneratorzügen zu nehmen, kann man auch kalte Luft verwenden, oder dieselbe

dadurch erwärmen, dass man sie durch Kanäle leitet, welche in oder um die vom Generator zum Ofen führenden Gaszüge liegen.

Der Generator (Fig. 453) hat einen Herd *A*, in welchem unter Umständen stellenweise Roststäbe *B* eingeschaltet sind. Zwischen diesem Herde und dem Oberbaue des Generators ist ringsum eine enge Oeffnung *s* angebracht, durch welche man Schüreisen einführen kann. Von der Düse *C* geht ein Teller *n* aus, welcher zwischen sich und dem Herde *A* einen für Lufteintritt, Schüren und Entfernung der Schlacke dienenden Raum *v* lässt. Das Rohr *m* sitzt mit Schraubengewinden in einer Art Mutter *g* und ist oben mit Schüreisen *z* versehen. Ueber der Mutter *g* sitzt auf dem Rohre *m* eine Kettenscheibe *w*, um von aussen von der Spindel *K* aus das Rohr *m* drehen zu können, wobei letzteres gleichzeitig in die Höhe geht und mit seinen Schüreisen

Fig. 453.



z die Oeffnung der Düse *C* von Asche und Schlacke, die sich dort etwa angesammelt haben, befreit. Die Luftzuführung zu dem Generator erfolgt entweder durch das Rohr *m*, in welchem durch einen Dampfstrahl *r* der Zug befördert wird, oder durch den mit Regulirschiebern versehenen Kanal *D*. Bei gewissen Sorten Kohle können die aus frisch aufgefülltem Brennstoffe frei werdenden Kohlenwasserstoffe nicht schnell genug aus dem Generator entweichen, wenn sich der Brennstoff gegen die Gasausströmungsöffnungen gelegt hat. Um dies zu vermeiden und doch die frei werdenden Kohlenwasserstoffe in Berührung mit dem bereits in Glut befindlichen Brennstoffe zu bringen, erhält die Beschickungsöffnung *t* für den Brennstoff eine Verlängerung, welche sich soweit nach unten erstreckt, dass der Brennstoff sich niemals dicht vor die Auslassöffnungen *a* legen kann.

Die Generatoren von F. Siemens (S. 400), Boetius (S. 396) und Klönne (S. 935) wurden bereits erwähnt.

Heizgas.

In neuerer Zeit denkt man an vielen Orten an die Beschaffung von wohlfeilem Gas für Heizzwecke (Heizgas). Seit einem Jahrzehnt etwa sind verschiedenartige Gasfeuerungen vielfach in Gebrauch gekommen, und dieselben würden wegen ihrer Reinlichkeit und Bequemlichkeit sicher noch weit mehr Verwendung finden, wenn nicht einerseits das gewöhnliche Leuchtgas zur ausgedehnteren Verwendung als Heizmaterial zu theuer wäre, und andererseits die Gaserzeugungsapparate (wie die oben genannten Siemens'schen) beim Betriebe im

Kleinen nicht ungenügende Resultate gäben. Die Beschaffung von billigem Gas für Heizzwecke erscheint demnach äusserst wünschenswerth. Die Aufgabe ist aber bis jetzt noch nicht befriedigend gelöst. Leuchtgas ist für manche Kochzwecke vortheilhaft zu verwenden (J. 1883. 1284).

Wassergas. Beachtenswerth ist das Wassergas. Seit länger als 60 Jahren haben zahlreiche Versuche stattgefunden, um Wasserdampf mittels Kohle zu zersetzen und hierdurch ein Gasgemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure (vgl. S. 957) zu erhalten, keines dieser Verfahren aber hat in der Praxis ein grösseres Feld erobern können, indem die Kosten der Herstellung des Wassergases sich relativ höher, als jene des Steinkohlengases stellt. Die meisten dieser älteren Versuche beruhen auf dem Princip der Zersetzung des Wassers oder Dampfes in mit Kohle gefüllten Retorten, welche durch äussere Heizung glühend gehalten wurden. Abweichend hiervon sind die Methoden von Lowe und Strong, welche den Process der Wasserzersetzung, statt in Retorten, in Schachtöfen vornehmen und die Erhitzung der Kohle, des Dampfes und des Gases nicht durch äussere Heizung, sondern durch Verbrennung der Kohle selbst, abwechselnd in einer Luft- und in einer Dampfatmosphäre, hervorbringen. Lowe bezweckte hauptsächlich die Herstellung von Leuchtgas mittels Anthracit oder anderer fester, stückförmiger Kohle und flüssigen Kohlenwasserstoffen. Strong erzeugt in erster Linie nichtleuchtendes Wassergas, welches durch seine billigen Herstellungskosten für alle Erwärmungszwecke von noch kaum geahnter Wichtigkeit zu werden verspricht; durch einen sekundären Process kann dieses Gas mittels flüssiger oder fester Kohlenwasserstoffe carburirt werden. Das erste Werk, nach diesem System, wurde 1879 in Yonkers von der „*Yonkers Fuel Gas Company*“ errichtet und haben sich Anfangs dieses Jahres zwei grössere Gesellschaften gebildet, wovon die eine „*Metropolitan Fuel Gas Company*“ die Stadt New-York mit Heizgas zu versehen bestimmt ist, die andere „*Strong Gas Fuel and Light Company*“ das übrige Territorium des Staates New-York als Operationsplatz zur Einführung des Strong-Systemes sich erkoren hat. Das Verfahren ist in wesentlich verbesserter Form bei Schulz-Knaudt in Essen im Betriebe.

Natürliche Gase. Die dem Boden in der Oelregion bei Pittsburg in Pennsylvanien entströmenden natürlichen Gase finden zu Heizungszwecken, in der Eisengiesserei, zum Brennen von Thonwaaren, zum Puddeln, ja selbst bereits versuchsweise in der Hohöfnerei Anwendung (S. 988).

B. Heizanlagen.

Allgemeines. Unter Heizung[1]) versteht man das Erwärmen eines geschlossenen Raumes nebst den darin befindlichen Gegenständen durch die bei der Verbrennung der Brennstoffe erzeugte Wärme. Der Raum sei nun ein Zimmer, ein Kessel, ein Glashaus der botanischen Gärten u. s. w. Es ist die Aufgabe der Technik, durch die Verbrennung eines Brennstoffes behufs der Heizung eine möglichst grosse Wärmemenge, zuweilen auch einen möglichst hohen Wärmegrad zu entwickeln, immer aber diese Wärme so vollständig als möglich zu verwerthen. Um dieses zu erreichen, muss dem brennenden Körper die erforderliche Menge Sauerstoff in Gestalt von atmosphärischer Luft zugeführt und die ihres Sauerstoffes beraubte und mit den Verbrennungsprodukten beladene Luft beständig fortgeführt werden, was fast immer mit Hülfe des Schornsteinzuges geschieht.

Alle Heizungsanlagen bestehen aus drei Theilen, dem Feuerherd, dem Heizraum und dem Schornstein. Der Herd (Feuerherd) ist der Ort, in welchem durch Verbrennung eines Brennmaterials zu Zwecken der Heizung Hitze erzeugt wird. Der Heizraum ist der Ort, in welchem die erzeugte Wärme zunächst ihre Wirkung äussern und ihre Benutzung finden soll, und der Schornstein (die Esse) endlich ein in der Regel senkrecht, seltener schräg oder in mehrfacher Richtung ansteigender Kanal, in welchen mittels eines kleinen engen Kanales (Fuchs) die verbrannten Gase abgeleitet werden, während zugleich durch den Schornstein das Nachströmen frischer Luft auf das Brennmaterial bewirkt wird.

1) *Literatur:* E. Péclet, Traité de la chaleur; troisième édition, Paris 1861 bis 1862, 3 Volumes; Ferd. Fischer, Die chemische Technologie der Brennstoffe, Braunschweig 1880/81; Ferd. Steinmann, Compendium der Gasfeuerung, 2. Aufl. Freiberg 1876 (Nachtrag hierzu, Berlin 1879); A. Fichet, Die Gasfeuerung, bearbeitet von L. Ramdohr, Halle a/S. 1877; G. Germinet, Le chauffage par le gaz, Paris 1877.

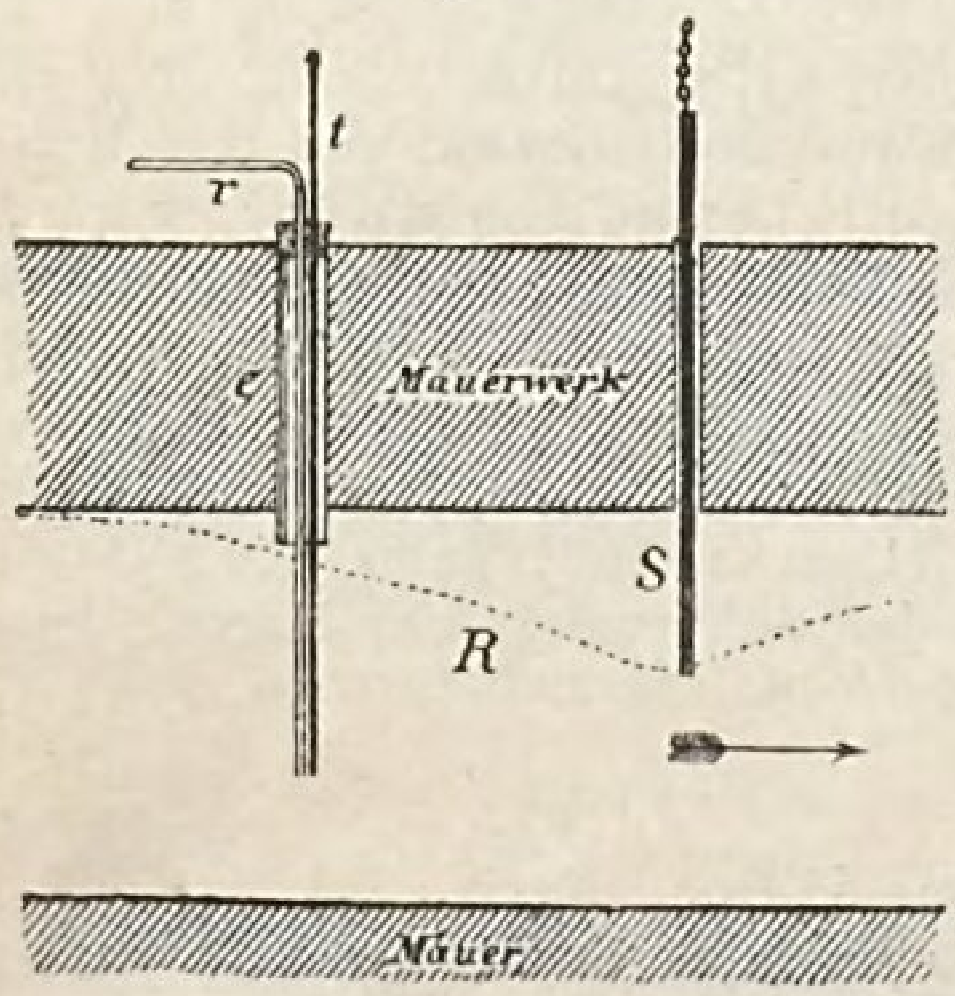
Der Herd oder Feuerherd kann sehr verschiedene Beschaffenheit haben. Die roheste und mangelhafteste Einrichtung, welche auch nur bei sehr brennbaren Materialien, wie Holz und Torf, möglich ist, besteht darin, das Brennmaterial flach auf dem Herde auszubreiten und einen Luftstrom durch eine Oeffnung in der Ofenthüre hinzuleiten; sie ist deshalb mangelhaft, weil eine grosse Menge Luft, ohne mit dem Brennstoffe in Berührung zu kommen oder zur Unterhaltung des Feuers beizutragen, durch den Ofen hindurchzieht und einen grossen Theil der Wärme mit sich fortführt. Die zum vollständigen Verbrennen des Brennstoffes erforderliche Luft soll durch das Brennmaterial strömen. Zu diesem Zwecke ist die Unterlage für die Brennstoffe durchbrochen und besteht aus mehreren parallel neben einander gelegten Stäben von Eisen, dem Rost. Der Raum unterhalb des Rostes heisst der Aschenraum oder Aschenfall; obgleich seine Bestimmung nicht nur die ist, die Asche aufzunehmen, sondern auch dem Roste und dem Feuerherde Luft zuzuführen. Zu dem Feuerungsraume führt seitwärts oder von oben eine Oeffnung, das Schürloch, durch welches Brennmaterial aufgeworfen wird; diese Feuerungsmethode trägt den Uebelstand, dass beim Oeffnen des Schürloches kalte Luft über den Rost gelangt, wodurch eine Abkühlung der Luft in dem Schornstein, also Verminderung des Zuges und Rauchbildung, mit anderen Worten Brennstoffverlust stattfindet. Die in neuerer Zeit construirten Treppenroste, bei welchen die eisernen Stäbe zwischen den Seitenwänden des Feuerungsraumes treppenförmig in gewissen Zwischenräumen über einander liegen, haben den genannten Uebelstand nicht.

Rauchgase. Die Kenntniss der Verbrennungsprodukte der Brennstoffe in einer Feuerung gestattet einen Rückschluss auf den Verbrennungsprocess selbst und hieraus folgt die grosse Wichtigkeit in wissenschaftlicher und ökonomischer Beziehung der chemischen Untersuchung der Rauchgase. Der Nutzen dieser Untersuchung springt sofort in die Augen, wenn man erwägt, unter welch' complicirten Verhältnissen die Verbrennung der Brennstoffe vor sich geht. Die Zusammensetzung der Heizmaterialien ist eine sehr wechselnde, der Verbrennungsmodus und die Construktion der Verbrennungsapparate eine verschiedene.

Beurtheilung von Feuerungsanlagen. Deutschland gebraucht jährlich etwa 50 Millionen Tonnen Steinkohlen; nimmt man dazu die grossen Mengen Braunkohlen, Torf und Holz, ihrem Brennwerthe nach in Kohle umgerechnet, so werden allein in Deutschland jährlich etwa 70 Millionen Tonnen Kohlen verbrannt. Bis jetzt werden dieselben in unseren Feuerungsanlagen meist sehr unvollständig ausgenutzt; entweichen doch, wie F. Fischer zeigte, bei Dampfkesselfeuerungen oft 30 bis 60 Proc., bei Stubenöfen 80 Proc. des Gesammtbrennwerthes in den Schornstein, während dieser Verlust an der Hand entsprechender Gasuntersuchungen leicht auf 10 bis 15 Proc. ermässigt werden kann. Durch Besserung der Feuerungsanlagen und deren Wartung könnten daher in Deutschland jährlich etwa 50 Millionen Mark für Brennstoffe (einschl. Fracht u. dgl.) erspart werden [1]).

Zur Bestimmung von Temperaturen bis zu 250° können gewöhnliche Quecksilberthermometer verwendet werden, bis zu 350° womöglich solche mit Stickstofffüllung, da für diese Wärmegrade gewöhnliche Quecksilberthermometer nicht mehr ganz zuverlässig sind. Bei der Bestimmung der Lufttemperatur ist das Thermometer vor strahlender Wärme zu schützen.

Fig. 454.



Bei Temperaturbestimmungen der abziehenden Rauchgase muss das Thermometer möglichst nahe der Stelle eingesetzt werden, wo die Verbrennungsgase die fragliche Anlage (Dampfkessel u. dgl.) verlassen, jedenfalls aber vor dem Zugschieber *S* (vgl. Fig. 454), da durch den Spalt im Mauerwerk kalte Luft eingesaugt wird. Zur Befestigung des Thermometers wird passend in das Gewölbe des Rauchkanales *R* ein 2 bis 3 Centim. weites Rohr *e* (z. B. Gasrohr) eingesetzt und gut gedichtet. In dieses

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker (Stuttgart, J. G. Cotta).

befestigt man mittels durchbohrten Korkes das Thermometer *t*, gleichzeitig auch ein Glasrohr *r* zur Entnahme von Gasproben. Da das Quecksilbergefäss des Thermometers und die untere Oeffnung des Glasrohres *r* sich möglichst mitten im Gasstrome befinden sollen, so richtet sich ihre Stellung nach der des Schiebers *S*, wie Fig. 454 andeutet. Es ist daher vortheilhaft, 0,75 bis 1 Meter lange Thermometer zu verwenden, damit man die Temperatur ablesen kann, ohne das Thermometer verschieben zu müssen.

Den Feuchtigkeitsgehalt derselben bestimmt man am bequemsten mit einem Haarhygrometer; hat man so den Thaupunkt, so ergibt sich aus folgender Tabelle, wieviel Gramm Wasser (*f*) 1 Kubikm. Luft enthält.

1 Kubikmeter mit Wasser gesättigte Luft enthält bei

Temper.	Wasser	Temper.	Wasser	Temper.	Wasser
1°	5,2 Grm.	11°	10,0 Grm.	21°	18,2 Grm.
2	5,6	12	10,6	22	19,3
3	6,0	13	11,3	23	20,4
4	6,4	14	12,0	24	21,5
5	6,8	15	12,8	25	22,9
6	7,3	16	13,6	26	24,2
7	7,7	17	14,5	27	25,6
8	8,1	18	15,1	28	27,0
9	8,8	19	16,2	29	28,6
10	9,4	20	17,2	30	30,1

Bei der Untersuchung der Feuergase ist zur Probenahme vor Anwendung von Eisenröhren zu warnen, da sie aus sauerstoffhaltigen Gasen diesen schon bei niederen Temperaturen theilweise aufnehmen, an reducirende Gase aber wieder abgeben. Für Temperaturen unter 600° nehme man daher Glasrohre, für höhere Hitzegrade aber Porzellanrohre (Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin), welche in die Wandung des betreffenden Gasbehälters eingelassen werden, worauf man die Fugen dicht mit Lehm u. dgl. verstreicht. Ist man zweifelhaft, ob die Gase gut gemischt waren, so nimmt man zur Controle an irgend einer anderen Stelle des betreffenden Ofens oder Gaskanales ebenfalls gleichzeitig einige Gasproben, in der S. 217 angegebenen Weise.

Die Wärmeverluste durch die Rauchgase ergeben sich durch folgende Erwägung. Ergeben die während eines Versuches gemachten Gasanalysen im Durchschnitt k Proc. Kohlensäure, o Proc. Sauerstoff und n Proc. Stickstoff, so ist das Verhältniss der gebrauchten Luftmenge zu der theoretisch erforderlichen, wenn die Verbrennungsluft x Proc. Sauerstoff und z Proc. Stickstoff enthält:

$$v = \frac{x}{x - (z\,o : n)} \text{ oder } \frac{n}{n - (z\,o : x)} \text{ bezieh. } \frac{21}{21 - (79\,o : n)}$$

bei 21 Proc. Sauerstoff; 1 Kilogrm. der Kohle mit c Proc. Kohlenstoff[1]) gibt = 1,854 c : 100 = K Kubikm. Kohlensäure (von 0° und 760 Millim.), K o : k = O Kubikm. Sauerstoff und K n : k = N Kubikm. Stickstoff. Die Menge W des in den Rauchgasen enthaltenen Wasserdampfes wird berechnet aus dem Wassergehalt der Kohle (0,01 w), dem durch Verbrennung des Wasserstoffes gebildeten (0,09 h) und dem in der Verbrennungsluft enthaltenen (v L f)[2]). Die Gesammtmenge der Verbrennungsgase von 1 Kilogrm. Kohle ist somit:

$$K + \frac{K\,(o + n)}{k} + \frac{2\,s}{286,4} + \frac{W}{0,805} \text{ Kubikm. v. } 0^{\circ} \text{ u. 760 Millim.}$$

$$\text{oder } \frac{2,667\,c}{100} + 1,43\,O + 1,257\,N + \frac{2\,s}{100} + W \text{ Kilogrm.}$$

1) Nach Abzug des etwaigen Gehaltes der Asche und Schlacken an unverbranntem Kohlenstoff, vgl. S. 1037).

2) Statt v L wird man oft hinreichend genau K + O + N nehmen, welcher Ausdruck wegen des beim Verbrennen des Wasserstoffes verschwundenen Sauerstoffes etwas kleiner ist als v L.

Enthalten die Rauchgase Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe, so ist zu berücksichtigen, dass nach den Formeln $C + O_2 = CO_2$, $C + O = CO$ und $C + 2H_2 = CH_4$ je 1 Kubikm. dieser Gase 0,5395 Kilogrm. Kohlenstoff enthält. Ergab nun die Analyse k Proc. Kohlensäure, d Proc. Kohlenoxyd, m Proc. Methan (CH_4), h Proc. Wasserstoff, o Proc. Sauerstoff und n Proc. Stickstoff, sowie in 1 Kubikm. r Kilogrm. Kohlenstoff als Russ, so enthält 1 Kubikm. dieser Gase =

$$\frac{(k + d + m)\ 0{,}5395}{100} + r \text{ Kilogrm. Kohlenstoff,}$$

und 1 Kilogrm. Kohle gibt =

$$\frac{c\,C : 100}{\frac{k + d + m}{100} \,.\, 0{,}5395 + r} = G \text{ Kubikm. trockene Gase,}$$

darin:

$$\frac{G\,k}{100} = K \text{ Kubikm. Kohlensäure, } \frac{K\,d}{k} \text{ oder } \frac{G\,d}{100} \text{ Kohlenoxyd,}$$

$$\frac{G\,m}{100} \text{ Methan, } \frac{G\,h}{100} \text{ Wasserstoff, } \frac{G\,o}{100} \text{ Sauerstoff und } \frac{G\,n}{100}$$

Stickstoff. Die Menge des Russes ist meist so gering, dass sie vernachlässigt werden kann.

Schwefligsäure (bezieh. Schwefelsäure) und Wasserdampf werden wie vorhin berechnet. Das Gewicht dieser Gase findet sich leicht mit Hülfe folgender Tabelle:

	Spec. Wärme	Gewicht v. 1 Kubikm. Kilogrm.	Spec. Wärme v. 1 Kubikm.
Kohlensäure (CO_2) von			
10 bis 150°	0,2091	1,9781	0,414
200	0,2156	—	0,427
250	0,2220	—	0,439
300	0,2281	—	0,451
350	0,2341	—	0,463
1000	0,2891	—	0,572
1500	0,318	—	0,629
2000	0,329	—	0,651
Kohlenoxyd (CO) . . .	0,2450	1,2593	0,308
Sauerstoff	0,2175	1,4303	0,311
Stickstoff	0,2438	1,2566	0,306
Wasserstoff	3,4090	0,0896	0,305
Wasserdampf	0,4805	0,8048	0,387
Methan (CH_4)	0,5929	0,716	0,424
Schwefligsäure (SO_2) . .	0,1553	2,864	0,445

Der Wärmeverlust durch die höhere Temperatur der Rauchgase ergibt sich durch Multiplikation der einzelnen Gasmengen mit der spec. Wärme und dem Temperaturüberschuss der Gase über die Verbrennungsluft.

Der Verlust durch unvollkommene Verbrennung ergibt sich aus dem Brennwerth der unverbrannten Kohle in den Herdrückständen und dem der etwaigen brennbaren Bestandtheile (Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff, Russ) der Rauchgase.

Ein Beispiel möge diese Berechnungen erläutern. Die verwendete Kohle habe die S. 1015 angegebene Zusammensetzung. Die Untersuchung der Rauchgase ergebe zunächst im Durchschnitt 320° und:

Kohlensäure	15 Proc.
Sauerstoff	5
Stickstoff	80

Die in die Feuerung tretende Luft habe 20° und sei mit Wasserdampf gesättigt, so dass f = 0,017 Kilogrm.; die Asche enthalte zu vernachlässigende Mengen unverbrannter Kohle. Dann ergab 1 Kilogrm. Kohle $1{,}854 \times 0{,}8 = 1{,}483$ Kubikm. Kohlensäure, 0,494 Kubikm. Sauerstoff und 7,909 Kubikm. Stickstoff, zusammen 9,886 Kubikm. trockener Gase; dieselbe Zahl wird nach der Formel $c : (k \times 0{,}5395)$ oder $80 : (15 \times 0{,}5395)$ erhalten. Das Verhältniss der gebrauchten zur theoretisch erforderlichen Luftmenge ist $v = 1{,}31$. Die Menge des Wasserdampfes ist = $0{,}03 + 0{,}37 + (7{,}97 \times 1{,}31 \times 0{,}017) = 0{,}567$ Kilogrm. = 0,705 Kubikm. Der Wärmeverlust beträgt somit für 1 Kilogrm. Kohle:

	Kubikm.	(320—20) × Spec. W.	Wärmeverlust
Kohlensäure	1,483	139	206 W.-E.
Sauerstoff	0,494	93	46
Stickstoff	7,909	92	727
Schwefligsäure	0,014	133	2
Wasserdampf [1] . . .	0,705	116	82
	10,605		1063 W.-E.,

somit etwa 14 Proc. des Gesammtbrennwerthes. Der Verlust durch die Schwefligsäure der Rauchgase ist so klein, dass er um so eher vernachlässigt werden kann, als diese gewöhnlich mit der Kohlensäure zusammen bestimmt wird.

Hatte man den Brennwerth der Kohle auf flüssiges Wasser von 0° berechnet, so ergibt die Verlustberechnung für Wasser:

Latente Wärme = (0,03 + 0,36) × 637	= 248 W.-E.
Spec. Wärme des Dampfes = 0,39 × 220 × 0,4805	= 41
Desgl. der Luftfeuchtigkeit = (7,97 × 1,31 × 0,017) × (300 × 0,4805)	= 25
	314 W.-E.

1 Kilogrm. einer Kohle mit 80 Proc. Kohlenstoff gibt, abgerundet, bei nachfolgender Zusammensetzung der Verbrennungsgase die daneben bemerkten Mengen derselben und bei 20° Lufttemperatur (gesättigt), 120 bez. 320° der Rauchgase (so dass $t - t_1 =$ 100 bez. 300) die angegebenen Wärmeverluste:

Proc. Zusammensetzung		Kubikmeter	$t - t_1$	
Kohlens.	Sauerst.	Verbrennungsg.	= 100	300
5	15	30,8	970	2930 W.-E.
10	10	15,8	500	1530 W.-E.
15	5	10,6	340	1060 W.-E.

Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen ergebe die Untersuchung der Rauchgase einer schlechten Feuerung durchschnittlich in 1 Kubikm. 0,0011 Kilogrm. Kohlenstoff als Russ und:

Kohlensäure	15	20 Proc.
Kohlenoxyd	4	
Kohlenwasserstoff	1	
Wasserstoff	1	
Sauerstoff	2	
Stickstoff	77	

Für je 100 Kilogrm. Kohlen seien 2,5 Kilogrm. Herdrückstände mit 20 Proc. unverbranntem Kohlenstoff erhalten, so dass von 1 Kilogrm. Kohle statt 0,80 nur 0,795 Kilogrm. Kohlenstoff in die Rauchgase übergegangen sind und 1 Kilogrm. Kohle = 0,795 : (0,2 × 0,5395 + 0,0011) = 7,294 Kubikm. trockene Rauchgase gegeben hat und darin 1,094 Kubikm. Kohlensäure, 0,292 Kubikm. Kohlenoxyd, 0,073 Kubikm. Methan, 0,073 Kubikm. Wasserstoff, 0,146 Kubikm. Sauerstoff, 5,616 Kubikm. Stickstoff und 0,008 Kilogrm. Russ. 1 Liter Methan enthält 2 Liter Wasserstoff; es entweichen somit 0,219 Liter oder 0,02 Kilogrm., also die Hälfte des Wasserstoffes unverbrannt, so dass die Rauchgase nur 0,37 Kilogrm. oder 0,46 Kubikm. Wasserdampf enthalten und sich durch die höhere Temperatur der Gase ein Wärmeverlust ergibt von:

	Kubikm.	(330—20) × Spec. W.	Wärmeverlust
Kohlensäure	1,094	139	152 W.-E.
Kohlenoxyd	0,292	93	27
Methan	0,073	127	9
Wasserstoff	0,073	92	7
Sauerstoff	0,146	93	14
Stickstoff	5,616	92	517
Wasser	0,46	116	53
			799 W.-E.

Der Wärmeverlust durch unvollkommene Verbrennung ergiebt sich für 1 Kilogrm. Kohle zu:

1) Wenn der Brennwerth der Kohlen auf Wasserdampf von 20° berechnet ist; S. 993.

	Kukikm.	Kilogrm.	Brennwerth
Kohlenoxyd	0,292	0,368	893 W.-E.
Methan	0,073	0,052	620
Wasserstoff	0,073	0,0065	187
Russ	—	0,008	65
Kohlenstoff der Herdrückstände	—	0,005	40
			1805 W.-E.

Bei der Beurtheilung von Dampfkesselfeuerungen[1]) ist z. B. zu berücksichtigen, dass Temperatur und Gasproben an richtiger Stelle genommen werden (S. 1034). Um zu prüfen, ob das Mauerwerk dicht ist, nimmt man gleichzeitig an zwei verschiedenen Stellen der Züge Gasproben. Zur oberflächlichen Beurtheilung der Feuerung muss man unter den Rost sehen; sämmtliche Rostspalten müssen gleichmässiger hell sein.

Weitaus die meisten Dampfkessel haben einen zu grossen Rost, arbeiten in Folge dessen mit grossem Luftüberschuss und lassen daher viel Wärme in den Schornstein. Die Gase eines Dampfkessels enthielten z. B. 1,8 Proc. Kohlensäure und 19 Proc. Sauerstoff bei 169°, entsprechend einem Wärmeverlust von 3921 W.-E. für je 1 Kilogrm. Kohle oder 60 Proc. des Gesammtbrennwerthes. Nachdem Mauerwerk, Rost u. dgl. gründlich ausgebessert, die Zugstärke an der Hand von Gasuntersuchungen geregelt war, enthielten die Gase 18,7 Proc. Kohlensäure und 1,7 Proc. Sauerstoff, entsprechend einem Wärmeverlust von nur 508 W.-E. oder 7 Proc.!

Zur gewöhnlichen Betriebscontrole genügt es, zeitweilig etwa 3 rasch (je etwa 5 Minuten) hintereinander genommene Gasproben auf Kohlensäure und Sauerstoff zu untersuchen. Je mehr Kohlensäure, ohne Kohlenoxyd, vorhanden ist, um so besser ist die Feuerung (1,1 k + o müssen bei Steinkohle etwa = 20,5 sein, wenn die Verbrennung vollständig ist).

Namentlich für grössere Anlagen empfiehlt es sich, ein enges Bleirohr mit dem im Rauchkanal befestigten Rohr zu verbinden (hier aber einen losen Asbestpfropf einzuschalten, um Russ u. dgl. zurückzuhalten) und bis in das Laboratorium, den Geschäftsraum u. dgl. zu leiten. Um dann jederzeit Gasproben nehmen zu können, lässt man zunächst so viel Gas absaugen[2]), um die Leitung damit zu füllen, und nimmt dann eine Probe nach S. 217.

Bei Ausführung von Heizversuchen, welche je nach der Wichtigkeit derselben 3 bis 10 Stunden zu dauern haben, werden stündlich 6 oder 12 Gasproben entnommen und werden dieselben auf ihren Gehalt an Kohlensäure und Sauerstoff, sowie auf etwaigen Gehalt an Kohlenoxyd geprüft. Enthalten die Rauchgase nennenswerthe Mengen von Kohlenoxyd — was nur bei mangelhaften Dampfkesselfeuerungen u. dgl. der Fall ist, — so ist die Bedienung der Feuerung entsprechend zu ändern, oder aber es sind Gasproben einzuschmelzen und im Laboratorium auf ihren Gehalt an Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff zu prüfen (vgl. S. 943). Ferner wird stündlich der Feuchtigkeitsgehalt und die Temperatur der in die Feuerung tretenden Luft bestimmt. —

Für die Feststellung der Leistung eines Dampfkessels durch einen Verdampfungsversuch, welcher mindestens 10 Stunden dauern soll, hat eine Commission des Vereins deutscher Ingenieure und des Verbandes der Dampfkesselvereine folgende Vorschriften vereinbart:

Vor Beginn der Versuche ist der Kessel zu reinigen, innerlich und äusserlich zu untersuchen und auf seine Dichtigkeit zu prüfen; die Feuerzüge sind zu putzen, die Mauerfugen dicht zu verstreichen. Nach dieser Reinigung muss der Kessel je nach der Beschaffenheit einen oder mehrere Tage im normalen Betriebe gewesen sein, damit derselbe sich im Beharrungszustande befinde.

Der Wasserstand und der Dampfdruck werden bei Beginn des Versuches genau vermerkt und sollen während des Versuches möglichst auf gleicher Höhe erhalten werden; der Dampfdruck wird durch Manometer gemessen und viertelstündlich vermerkt.

Das Speisewasser wird entweder gewogen oder in tarirten Gefässen, deren Inhalt nach der Temperatur des Wassers zu berichtigen ist, gemessen; bei genauen Versuchen ist nur ersteres zulässig. Die Speisungen müssen regelmässig und möglichst ununterbrochen geschehen; kurz vor Beginn und kurz vor Schluss des Versuches sind Speisungen zu vermeiden. Die Temperatur des Speisewassers wird gemessen im Behälter, aus welchem gespeist wird, und kurz vor dem Eintritt in den Kessel, und zwar bei jeder Speisung, mindestens halbstündlch. Die Speisung durch Injectoren ist nur zulässig, wenn sie den Dampf aus dem Versuchskessel erhalten.

Findet gleichzeitig mit der Untersuchung der Dampfkesselleistung eine Untersuchung des Dampfverbrauches einer von dem Kessel gespeisten Dampfmaschine statt, so ist die Verwendung

1) Vgl. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, Braunschweig 1886.
2) Z. B. selbstthätig; J. 1882 S. 486.

von Dampfpumpen zur Speisung unzulässig, welche ihren Betriebsdampf aus dem Versuchskessel entnehmen oder deren Abdampf mit dem Speisewasser in Berührung kommt.

Alles Leckwasser an den Kesselgarnituren sowie etwa ausgeblasenes Wasser ist aufzufangen und in Rechnung zu bringen. Das auf diese Weise ermittelte Wassergewicht ist umzurechnen auf Speisewasser von 0° und Dampf von 100°. (Siehe Tabelle weiter unten.)

Bei der Bestimmung des Brennmaterialverbrauchs ist darauf zu achten, dass zum Beginn des Versuches das Feuer in einen normalen Zustand der Beschickung und Reinigung gebracht, Asche und Schlacke aus dem Aschenfall entfernt werden; ist die Entleerung des Aschenfalles nicht möglich (Tenbrink u. s. w.), so sind die Rückstände in demselben vor und nach dem Versuche bis auf eine bestimmte Höhe zu bringen und abzugleichen. In demselben Zustande muss sich das Feuer am Ende des Versuches befinden. Die Dauer und der Brennmaterialverbrauch des Anheizens werden vermerkt, bleiben aber ausser Berechnung. Das während des Versuches zur Verwendung kommende Brennmaterial ist zu wiegen und angemessen zu zerkleinern; die Beschickung des Rostes geschieht möglichst regelmässig. Schlacken und Asche werden gewogen und auf ihren Gehalt an brennbaren Stoffen geprüft.

Versuche, bei welchen nachweisbar erhebliche Wassermengen durch den Dampf mechanisch mitgerissen werden, sind unbrauchbar; für die quantitative Bestimmung des mitgerissenen Wassers sind genaue und genügend erprobte Methoden z. Z. nicht bekannt. —

Verdampfungsversuche ohne gleichzeitige Untersuchung der Rauchgase haben wenig oder gar keinen Werth.

Die gesammte Verdampfungswärme des Wassers ist nach Regnault = 606,5 + 0,305 t; nachfolgende Tabelle enthält eine entsprechende Zusammenstellung:

Temperatur t des gesättigten Dampfes	Dampfspannung in Millim.	Dampfspannung in Atm.	Druck auf 1 Quadratcentim. in Kilogrm.	Verdampfungswärme
0°	4,6	—	—	606,5
20	17,4	—	—	612,6
40	54,9	0,072	0,075	618,7
60	148,8	0,196	0,203	624,8
80	354,5	0,466	0,482	630,9
100	760,0	1,000	1,033	637,0
110	1075,4	1,415	1,462	640,0
120	1491,3	1,962	2,027	643,1
130	2030,3	2,671	2,760	646,1
140	2717,6	3,576	3,695	649,2
150	3581,2	4,712	4,869	652,2
160	4651,6	6,120	6,324	655,3
170	5961,7	7,844	8,105	658,3
180	7546,4	9,929	10,260	661,4
190	9442,7	12,425	12,834	664,4

Von F. Fischer (J. 1885) ausgeführte Versuche ergeben z. B. für drei verschiedene Kessel folgende Wärmevertheilung:

		I	II	III
Kohle auf 1 Quadratmeter Rostfläche	Kilogrm.	123,8	86,3	46,9
Wasser auf 1 Quadratmeter Heizfläche	„	26,6	24,7	8,7
Brennwerth der Kohle, calorimetrisch bestimmt	W.-E.	7790	7720	7630
davon in Wasser aufgenommen	Proc.	74,9	68,4	83,6
Verlust in den Herdrückständen	„	2,1	3,6	0,9
„ durch unvollständig verbrannte Gase	„	—	—	0,3
„ „ die höhere Temperatur der Rauchgase	„	16,7	19,3	10,6
„ „ Leitung und Strahlung als Rest	„	6,3	8,7	4,6

a) *Heizung von Wohnungen.*

Heizung von Wohnungen. Die Heizung von Wohnungen und öffentlichen Gebäuden, mit welcher entsprechende Lüftung verbunden sein muss, kann auf verschiedene Weise vor sich gehen; je nach dem Umstande, ob strahlende oder geleitete Wärme die Heizung bewirkt, und nach der verschiedenen Construktion der Heizungsapparate, unterscheidet man 1) Kaminheizung, 2) Ofenheizung, 3) Luftheizung, 4) Kanalheizung, 5) Heisswasserheizung, 6) Dampfheizung, 7) Gasheizung.

Direkte Heizung. Eine direkte Heizung von Räumen durch Verbrennung von Holz und anderem Brennstoff auf offenem Herde, in Kohlenpfannen und kleinen Oefen ohne Schornstein ist wohl die erste und älteste Heizungsmethode gewesen. Mitten in den Hütten befindet sich ein Herd, dessen Rauch durch eine im Dache befindliche Oeffnung abzieht. Ziemlich häufig trifft man in den grösseren Städten Frankreichs gegenwärtig die üble Gewohnheit, das Zimmer durch eine Kohlenpfanne zu heizen, wodurch die Luft nicht nur verschlechtert, sondern sogar zum Athmen gänzlich untauglich wird. Es ist daher die unmittelbare Erwärmung der Luft durch Brennmaterialien unter allen Umständen gefährlich.

Kaminheizung. 1) Die Kaminheizung ist seit langer Zeit in Gebrauch; sie gründet sich auf Erwärmung der Luft durch unmittelbare Ausstrahlung der Wärme des Feuers. Sie ist unstreitig die unvollkommenste Heizungsart, da bei ihr ein ausserordentlich grosser Luftwechsel stattfindet, indem in das Kamin nicht allein die zur Unterhaltung des Feuers erforderliche Luft einströmt, sondern auch über die Flamme viel erwärmte Luft in den Schornstein geht, wodurch eine Abschliessung des Zimmers zur Vermeidung der Abkühlung nicht möglich wird, denn sobald die grosse Menge der in den Schornstein einströmenden Luft nicht durch neue, durch Fenster und Thüren eindringende Luft ersetzt wird, entsteht ein niederwärts gehender Zug in dem Schornsteine und das Kamin fängt an zu rauchen. Die Kaminheizung eignet sich deshalb in ihrer ursprünglichen Gestalt nur für Länder, welche mildes Klima oder Brennmaterial im Ueberfluss haben. Die Annehmlichkeit dieser Heizungsart, das Feuer beobachten und selbst unterhalten zu können, der fortwährende Luftwechsel und die Möglichkeit, aus dem Heizapparate eine Zimmerdekoration zu machen, alle diese Umstände sind wohl der Grund, dass man in England und zum Theil auch in Frankreich die Kaminheizung beibehalten hat. Die Heizung mittels strahlender Wärme durch Kamine hat in ihrer ältesten, einfachsten und unvollkommensten Form folgende Einrichtung: Am unteren Theil der Mauer, in welcher der Schornstein in die Höhe geht und unmittelbar unter dem Schornstein befindet sich eine Nische, in der das Feuer brennend erhalten wird. Später hat man die Kamine dadurch verbessert, dass man sie weniger tief in die Mauer legte, damit ihre Wirkung sich mehr auf die Zimmerluft, als auf die Kaminwände erstreckte, dass man den oberen Theil der Nische dort, wo er in den Schornstein tritt, möglichst verengt und sowohl diese Rauchöffnung, als auch die vordere grosse Oeffnung nach dem Zimmer zu mittels Schieb- und Flügelthüren verschliesst. Um neben der strahlenden Wärme auch einen Theil der geleiteten zu benutzen, ohne jedoch dem Kamine das Eigenthümliche zu benehmen, hat man den unmittelbaren Abzug der erwärmten Luft aus der Feuernische in den Schornstein verhindert und eine Circulation der erwärmten Luft, ähnlich wie bei den Zimmeröfen, hergestellt. Durch diese Combination von Ofen mit Kamin entstandene Feuerungen heissen Ofenkamine.

Ofenheizung. 2) Die Ofenheizung (als Lokalheizung) ist die bei weitem gebräuchlichste. Man verlangt von einem rationell construirten Ofen (Zimmer- oder Stubenofen), dass er brennstoffschonend sei, daher die möglichst vollkommene Verbrennung des Brennstoffes zulasse; dass so viel als möglich die aus dem Brennmaterial entwickelte Hitze an die Ofenwände und den Ofenkörper abgegeben werde und so wenig als möglich in den Schornstein entweiche, und dass der Zimmerraum auf einer gleichmässigen Temperatur erhalten werde. Da der Zimmerofen frei in dem zu heizenden Raume steht, so wird sowohl die strahlende, als auch die geleitete Wärme verwerthet und es geht von dem Brennstoffe blos die Wärme verloren, welche mit den Verbrennungsgasen abzieht. Der Wärmeverlust wird durch verlängerte Rauchkanäle verringert, wobei jedoch zu bedenken ist, dass der Rauch mit einer Temperatur mindestens von 75°

in den Schornstein entweichen muss, damit der erforderliche Zug stattfinde. Es ist zweckmässig, den Ofen vom Zimmer aus zu heizen; gegen die Heizung von aussen gewährt sie den Vortheil einer fortwährenden Lufterneuerung und Brennstoffersparniss, weil beim Heizen von innen diejenige erwärmte Luft, welche beim Heizen von aussen durch die Ausdehnung durch Thüren und Fensterfugen entweicht, nun zur Heizung des Ofens benutzt wird; wird durch den Zug des von innen geheizten Ofens das Einströmen von kalter äusserer Luft durch die Fugen befördert, so wird auch dadurch das Entweichen von innen erwärmter verhindert.

Die Materialien, aus welchen unsere Zimmeröfen construirt werden, sind Gusseisen, Eisenblech und gebrannter Thon (Kacheln und Ziegel). — Das Eisen nimmt als Wärmeleiter die Hitze leicht auf; da die Dicke der Ofenwände in der Regel gering ist, so geht die Hitze des verbrennenden Brennmaterials leicht und rasch in die Umgebung über. Die eisernen Oefen haben dagegen den Nachtheil, im rothglühenden Zustande die Luft im geringen Abstande vom Ofen übermässig zu erhitzen und Kohlenoxyd an die Luft abzugeben, Uebelstände, welche jedoch durch Ausfüttern des Feuerraumes mit feuerfesten Steinen leicht und vollständig vermieden werden. — Der gebrannte Thon eignet sich als Ofenmaterial besonders dann, wenn es sich um eine gleichmässige Heizung handelt; so rasch und reichlich diesem Material auch die Wärme dargeboten werden mag, stets wird es die Wärme bei weitem langsamer und nur nach und nach abgeben. Gemischte Oefen, bei welchen der Heizkasten aus Eisen und der Aufsatz aus Kacheln besteht, sind unvortheilhaft.

Eisenofen. Der älteste eiserne Ofen ist ohne Zweifel der noch jetzt häufig benutzte Kanonenofen, ein kanonenähnlicher hohler gusseiserner Cylinder, am oberen Theile mit einem Blechrohre, am unteren mit einer Heizthüre versehen. Sie haben in der Regel ein sehr kurzes Rauchrohr, das sofort in den Schornstein mündet, und sind daher keineswegs brennstoffschonend. Um der Brennmaterialverschwendung zu steuern, wendet man entweder ein langes Rauchrohr an, was aber nicht nur den Heizapparat vertheuert, sondern auch von sehr kurzer Dauer ist, da innerhalb des Rohres sich eine Flüssigkeit bildet (bei Holzfeuerung Holzessig, bei Steinkohlenfeuerung ammoniakalisches Wasser), welche sehr bald das Rohr zerstört; oder man gibt dem Ofen im Innern mehrere Züge, in welchen die Verbrennungsgase einigemal auf- und absteigen, ehe sie in den Schornstein gelangen. — Die sogenannten Durchsichtsöfen, welche wegen der zwischen den Feuerzügen bleibenden Zwischenräume den Vortheil einer grossen, der Zimmerluft dargebotenen Fläche mit gefälliger Form und der Bequemlichkeit, die sogenannten Röhren zum Hineinstellen von Gefässen benutzen zu können, vereinigen, sind entweder ganz von Eisen oder bestehen aus einem eisernen Unterofen mit einem thönernen Aufsatze. Sie sind meist Brennstoffverschwender.

Massenöfen. Von den sogenannten Massenöfen sind die russischen und die schwedischen Oefen zu erwähnen. Diese Oefen bestehen aus dicken Kacheln aus gebranntem Thon, welche durch eine starke Füllung noch mehr Körper erhalten und so ausgefüttert werden, dass sie eine Stärke von 20 Centimeter und darüber erhalten. In dieser Hülle befinden sich senkrechte Kanäle zur Leitung der Verbrennungsgase, deren Anzahl von 4 bis 12 steigt. Ein russischer Ofen ist länglich viereckig und hat sechs Rauchkanäle. Fig. 455 (S. 1042) zeigt den Grundriss, Fig. 456 eine Ansicht der langen, Fig. 457 der schmalen Seite und Fig. 458 den Längendurchschnitt dieses Ofens. *a* ist der mit einem Gewölbe überdeckte Feuerraum, aus diesem steigt das Feuer in dem Kanale 1 in die Höhe, fällt in 2 wieder abwärts, steigt wieder in 3, fällt in 4, steigt in 5, fällt in 6, von wo aus es durch das Ofenrohr in den Schornstein gelangt. Jeder dieser Oefen hat ein 18 bis 30 Centimeter weites Rauchrohr (einen russischen Schornstein) für sich, welches möglichst senkrecht bis zum Dache hinaus aufgeführt wird; diese engen Schornsteine haben sich ausserordentlich bewährt und auch in Deutschland seit geraumer Zeit schon eingebürgert. Da ein russischer Ofen als Wärmemagazin dienen soll, so ist ein dichter Abschluss nothwendig, sobald das Feuer erloschen ist. Dieser Abschluss wird durch eine besondere Vorrichtung, die sogenannte Gusche (russisch Wiuschke) erreicht. In der Nähe der Verbindung des letzten Kanales mit dem Rauchrohre ist eine viereckige Platte aus Gusseisen (Fig. 459, 460 und 461 S. 1042) eingemauert; diese Platte hat in der Mitte eine Oeffnung von 21 bis 24 Centimeter Durchmesser mit einem aufrecht stehenden Halse von 3 Centimeter und innerhalb vorstehendem Rande von 2 Centimeter. Ein gusseiserner, mit einem Griff versehener Deckel *a* passt auf die Oeffnung, ein zweiter grösserer Deckel *b* mit vorspringendem Rande passt über den Hals und verschliesst das Ganze. Beim Heizen wird der Feuerraum mit kurz gesägten Holzstücken gefüllt, das Holz bei zuerst offener Thür in Brand gesetzt und dann die Thüre geschlossen, so dass die Luft durch ihre Oeffnungen einströmt. Die Verbrennung muss so lebhaft als möglich vor sich gehen; auf diese Weise theilt sich die Wärme der Ofenmasse am schnellsten mit, es

bildet sich kein Rauch und der anfänglich entstandene Rauch wird bei der später entwickelten hohen Temperatur wieder verbrannt. Die äussere Seite dieser Oefen wird mit Porzellanplatten oder glasirten Kacheln belegt. — Der schwedische Ofen ist von den russischen Oefen im Wesentlichen nur dadurch unterschieden, dass er gewöhnlich von runder Form ist und beinahe bis an die Decke des Zimmers reicht. Der Feuerzug steigt in der Mitte des Ofens in die Höhe,

Fig. 455.

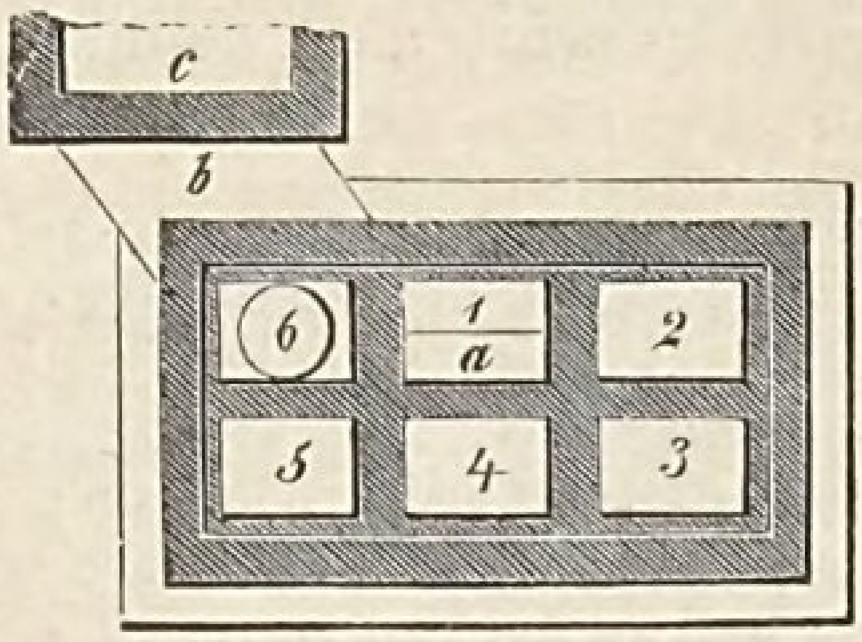


Fig. 458.

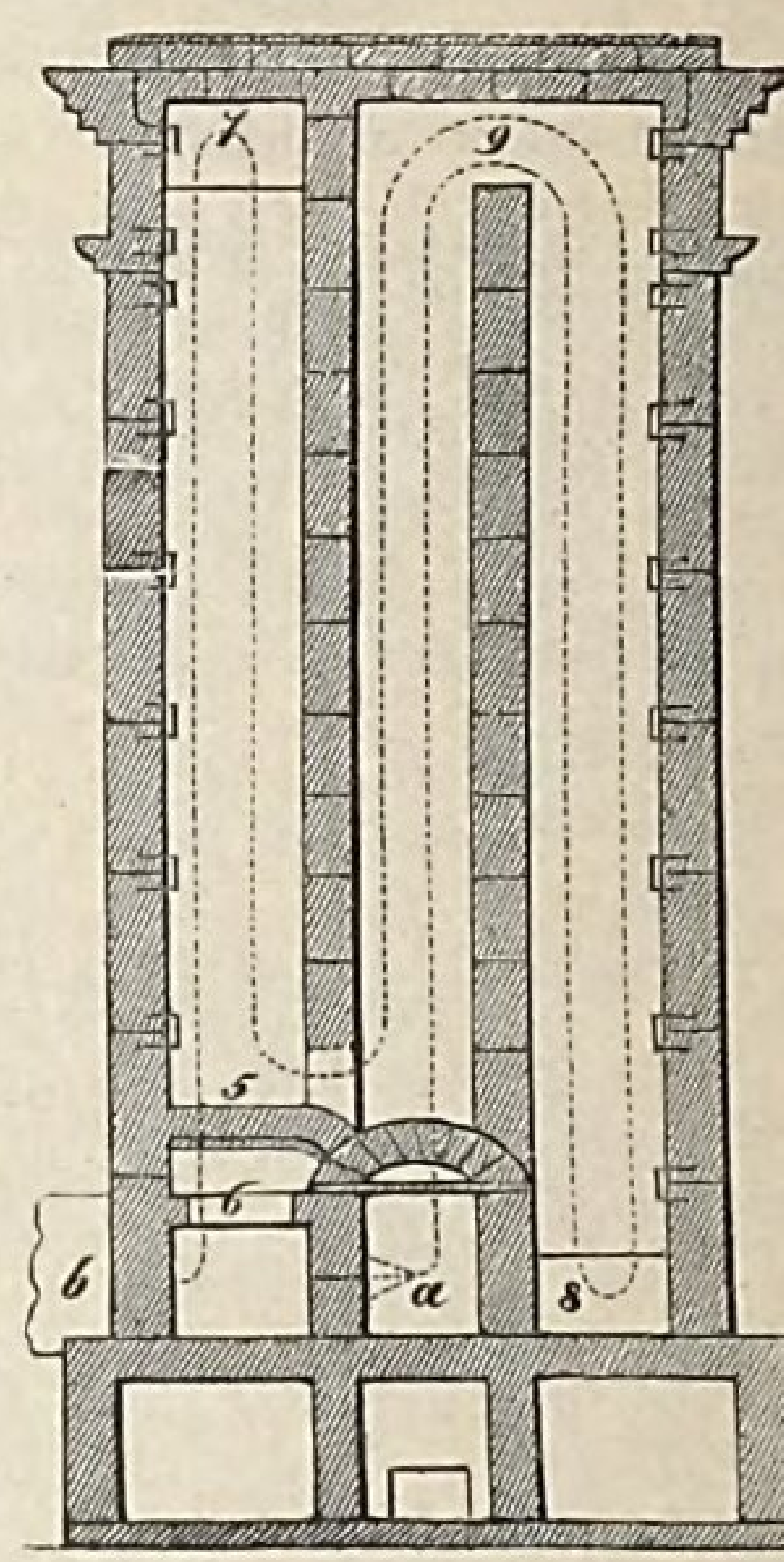


Fig. 456.

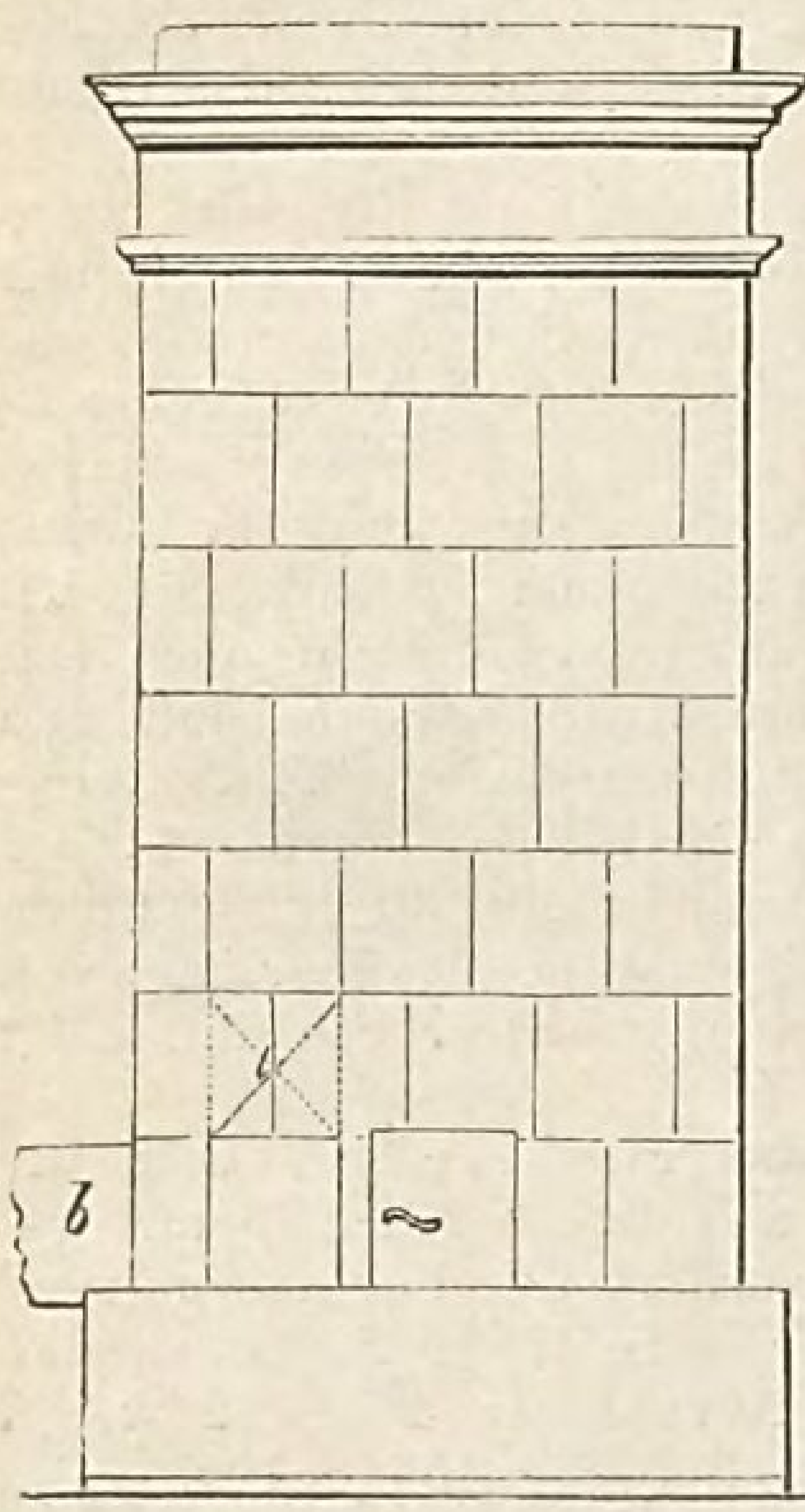


Fig. 457.

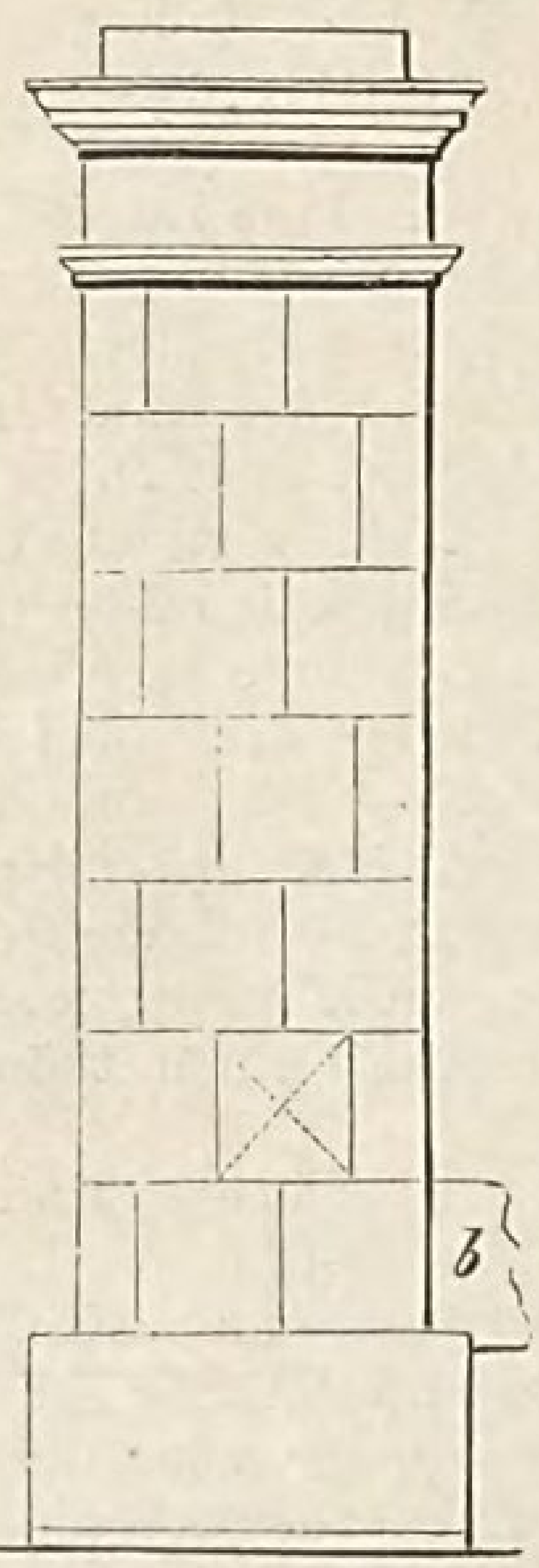


Fig. 459.

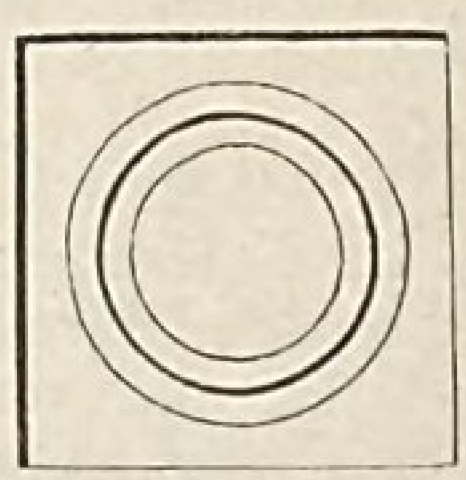
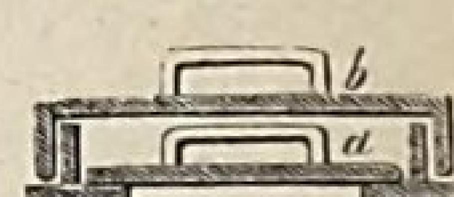


Fig. 460.



Fig. 461.



von da aus in zwei Kanälen wieder abwärts, nochmals in zwei Zügen, welche sich über dem mittleren Kanale vereinigen, aufwärts und von hier aus durch das in der Decke des Ofens befindliche Rohr in den Schornstein. Der Verschluss des Rohres wird mit Hülfe eines Schiebers bewirkt, der die Oeffnung in der oberen Decke versperrt. Man bewirkt dies mit Hülfe einer über Rollen laufenden Schnur. Das Brennmaterial wird auf einmal in den Feuerraum gebracht und nach dem Verbrennen desselben das Register der Heizthüre, so wie die des Rauchrohres genau verschlossen.

Füllöfen von Wolpert und Meidinger.

Der Wolpert'sche Füllofen besteht aus einem gewöhnlichen etwas breiten Feuerkasten, über welchem sich erheben ein hoher etwas conischer Cylinder zur Aufnahme des Brennstoffs und eine Anzahl denselben umgebende Röhren, durch welche das Feuer zieht; oben treten die Röhren zusammen in einen gemeinsamen Kanal, an dem das Rauchrohr sitzt. Der Ofen wird in dieser einfachen Form oder auch mit einem Gussmantel umgeben hergestellt, so dass das Innere dem Auge verborgen ist und der Ofen in geringerem Grade strahlt. — Der Meidinger'sche Füllofen besteht aus einem niedrigen (bis 1,5 Meter hohen) gusseisernen aus einzelnen Rippenringen zusammengesetzten Cylinder, der von zwei unten und oben offenen Mänteln umgeben ist. Der Cylinder hat unten blos eine Thür, die auf einen etwas schräg ansteigenden die Mäntel durchsetzenden Hals aufgeschliffen ist, sie gestattet eine seitliche Verschiebung, durch die dadurch entstehende Luftspalte wird der Zug

und die Verbrennung regulirt. Oben ist der Cylinder mittels eines abnehmbaren Deckels verschlossen. Die Füllung findet von hier aus statt und ebenso das Anzünden des Feuers oben auf dem eingeführten Brennstoff. Als solcher wird verwendet Steinkohlen in Stücken oder Koks; die Entzündung schreitet nach unten. Heizt man mit Koks, so kann man das Feuer Tag und Nacht unterhalten. Die beiden Mäntel haben den Zweck, die Strahlung zu unterdrücken, oben tritt aus dem Zwischenraum nur heisse Luft hervor. An den Meidinger'schen Oefen ist noch ein eigenthümliches Rauchrohrstück angebracht, welches den Namen Ventilationsrohr führt. Der senkrechte Theil des Rohres verlängert sich nämlich nach unten, besitzt drei Einschnitte und ist mit einer ähnlich gestalteten Kapsel umgeben. Bei einer gewissen Drehung derselben fallen die Einschnitte zusammen und dann strömt die Stubenluft in das Rohr ein, wodurch zugleich der Zug durch das Feuer geschwächt wird. So dient die Vorrichtung zur Regulirung der Verbrennung und zur Ventilation.

Henschel's Ofen. Beachtenswerth ist ferner der auf Braunkohlen eingerichtete Henschel'sche Ofen, welchen Fig. 462 im senkrechten, Fig. 463 im wagerechten Durchschnitt nach der Linie *A B* zeigt. Dieser Ofen besteht aus zwei Cylindern, einem äusseren von Gusseisen *a* und einem inneren von starkem Eisenblech *b*. Der äussere Cylinder steht auf dem viereckigen Aschenkasten *cd*, der oben mit dem Roste *e* versehen ist. Der innere Blechcylinder reicht nicht bis zum Roste und lässt sich durch den gutschliessenden Deckel *g* verschliessen. Der äussere Cylinder wird durch den Deckel *h* verschlossen. Beim Gebrauch wird der Blechcylinder mit Braunkohlenstückchen angefüllt; es werden beide Cylinder durch ihren Deckel verschlossen und die Braunkohle im Feuerraume *i* durch *k* entzündet. Die Verbrennung kann begreiflicherweise nur auf dem Roste vor sich gehen, wobei der Luftzug zwischen den beiden Cylindern nach oben geht und durch das Rohr *l* abzieht. Die in den Blechcylindern befindliche Braunkohle sinkt in dem Verhältniss, als die Verbrennung fortschreitet, auf den Rost herab. Die auf dem Roste sich nach einiger Zeit ansammelnde Asche, welche die Verbrennung unterbrechen würde, wird durch das unter dem Rost befindliche drehbare Kreuz *m*, welches mit einigen, zwischen den Roststäben durchgehenden Stäben versehen ist und von aussen durch *n* leicht bewegt werden kann, beseitigt. Durch das Rohr *o* soll der im oberen Theile des Ofens etwa vorhandene Rauch abgeleitet werden. Ein solcher Ofen brennt in der Regel 48 Stunden.

Fig. 462.

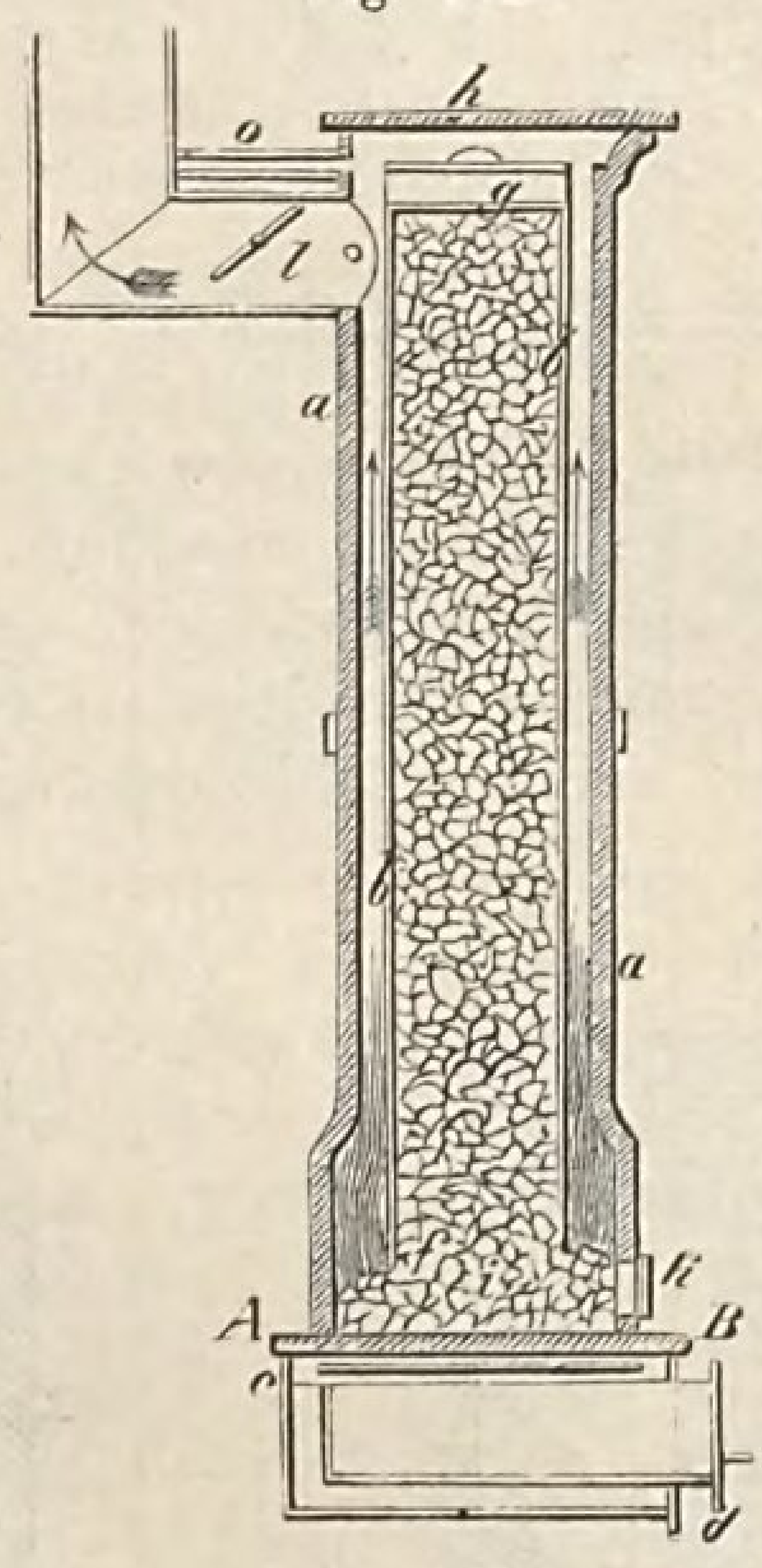
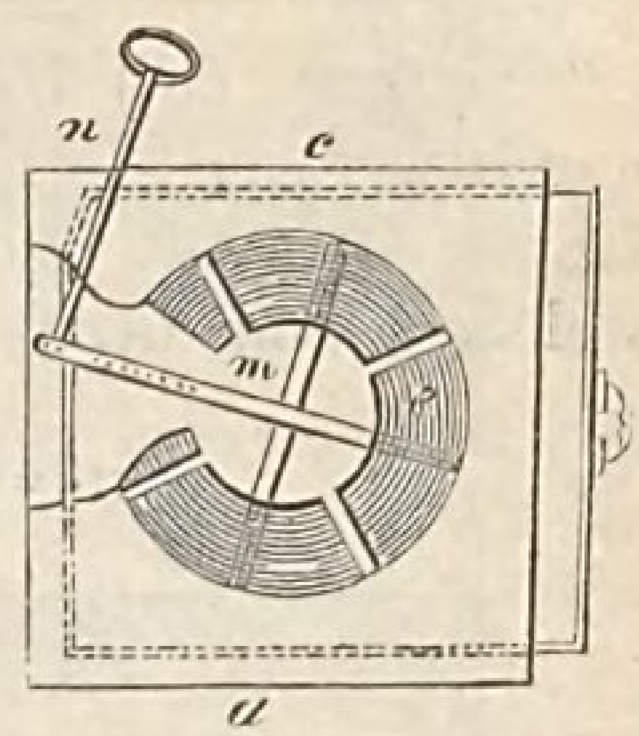


Fig. 463.



Versuche von F. Fischer[1]) zeigen, dass Kachelöfen für die Wärmeabgabe an die Zimmerluft viel ungünstiger sind als Eisenöfen. In der That scheint es fast, als ob die Kachelöfen bestimmt wären, den Schornstein, nicht aber das Zimmer zu heizen, da die mit der Zimmerluft in Berührung kommenden Flächen unter Vermeidung scharfer Ecken und Unebenheiten sorgfältig mit einer Glasur versehen werden — alles Umstände, welche die Wärmeabgabe möglichst erschweren. Dem entsprechend gingen auch die Gase aus dem untersuchten Kachelofen, obgleich derselbe — abgesehen von dem eisernen Einsatz — etwa die sechsfache Heizfläche hat, mit durchweg 100° mehr in den Schornstein als aus dem kleinen eisernen Ofen, dessen Oberfläche vollständig mit kleinen, vorspringenden Verzierungen bedeckt, für die Wärmeabgabe demnach sehr günstig ist. Der Wärmeverlust der Kachelöfen kann allerdings durch guten Verschluss der Thüren wesentlich gemindert werden; wegen der ungleichen Ausdehnung von Eisen

1) Dingl. polyt. Journ. 230 S. 322; 233 S. 133; 235 S. 438; 245 S. 31.

und Thon ist aber ein völliger Verschluss wohl kaum zu erreichen. Wird die Luftzufuhr bei dem mit Steinen ausgesetzten eisernen Ofen richtig durch gut schliessende Thüren gehandhabt, so halten sie die Wärme wohl ebenso lange als die Kachelöfen; jedenfalls lassen sie weit weniger Wärme in den Schornstein gehen als diese, sind daher überall da vorzuziehen, wo man Ursache hat, sparsam zu sein.

Luftheizung.

3) Die Luftheizung ist eine Centralheizung und unterscheidet sich von der gewöhnlichen Heizung mit Hülfe von Lokalöfen dadurch, dass der Ofen nicht in dem zu erwärmenden Raume selbst, sondern in einem besonderen Raume, in der Heizkammer sich befindet, in welcher sich die Luft erwärmt und sodann durch Kanäle in die zu heizenden Räume gelangt.

Der Zweck der Luftheizung (Centralheizung) ist, mittels eines Ofens einen grossen Raum möglichst gleichmässig zu erwärmen, oder eine Anzahl Zimmer zu gleicher Zeit zu heizen, endlich auch in gewissen Fällen, wo in einem Raume der Ofen aus Gründen hinderlich wäre, den Ofen zu beseitigen. Es gibt zwei verschiedene Arten der Luftheizung:

a) Die äussere kalte Luft tritt in den Heizraum und strömt als erwärmte Luft durch einen Kanal in den zu heizenden Raum; ein der eintretenden Luft gleiches Volumen Zimmerluft strömt durch einen Kanal nach Aussen: Heizung mit Luftwechsel oder Ventilation.
b) Die erwärmte Zimmerluft geht durch einen Kanal in die Heizkammer zurück, erwärmt sich hier und tritt wieder in das Zimmer: Circulation.

Bewährte Luftheizung.

Als Beispiel einer bewährten Luftheizung sei die in meinem (F.) Hause befindliche angeführt. Der Schacht *K* (Fig. 464 bis 466), durch welchen die Luft eintritt, befindet sich unter der Veranda an der Südwestseite des Hauses[1]). Die Bogenöffnung derselben ist mit einem Drahtgitter verschlossen, vor welchem eine dreifache Reihe Wachholdersträuche steht, so dass dadurch schon alle

Fig. 464.

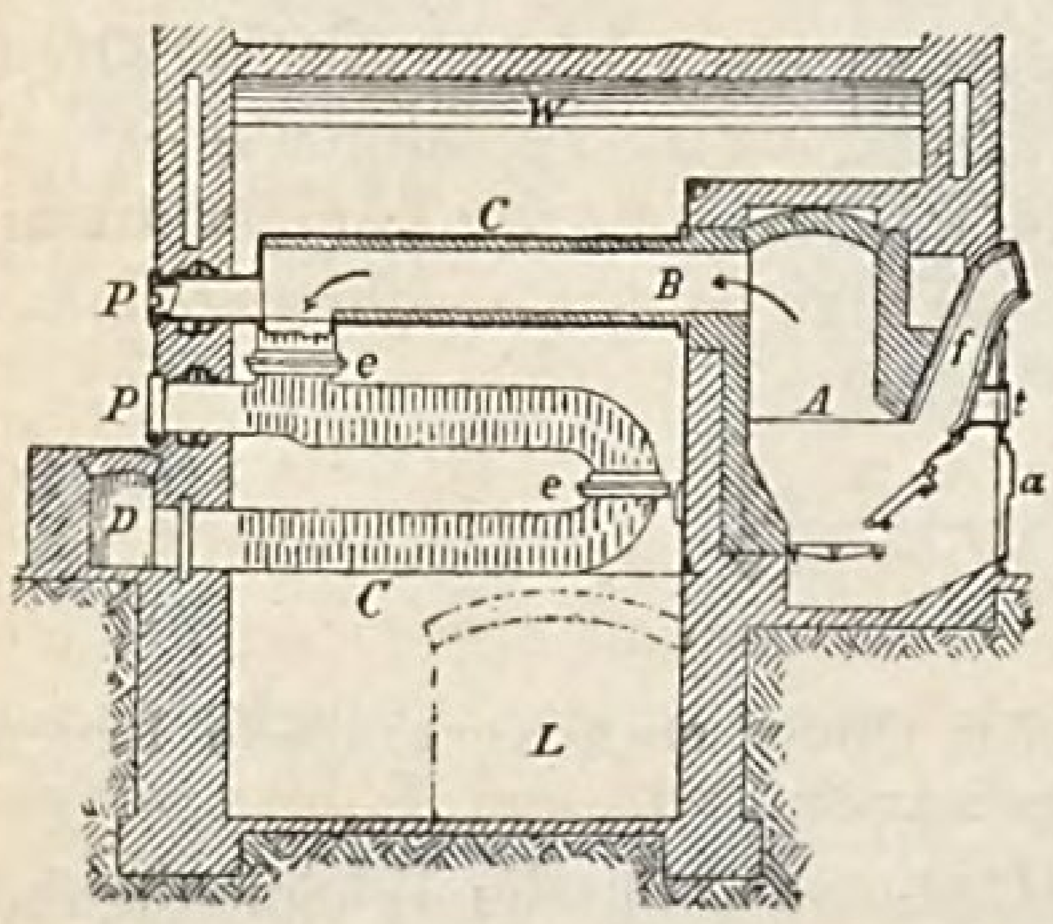
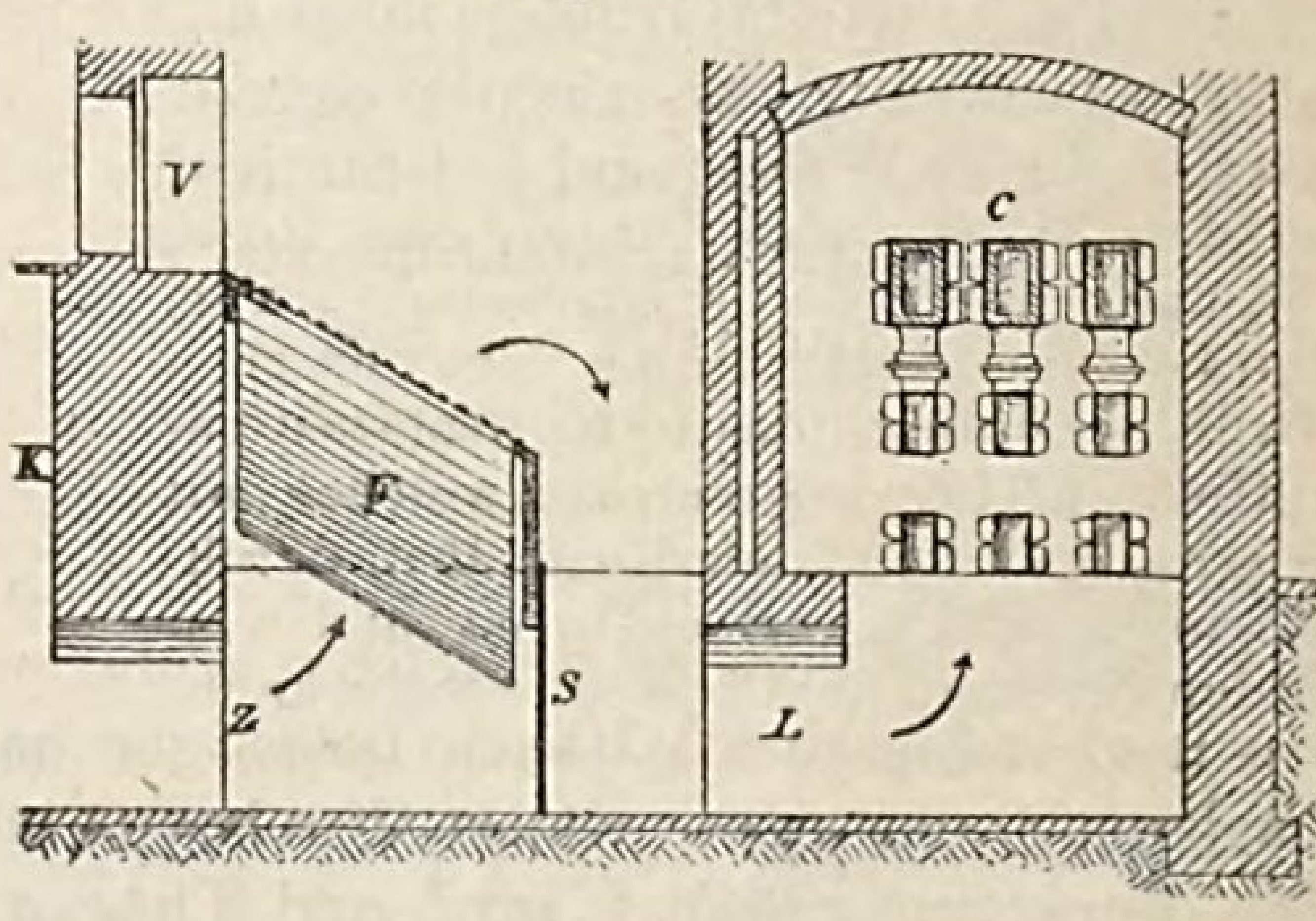


Fig. 465.



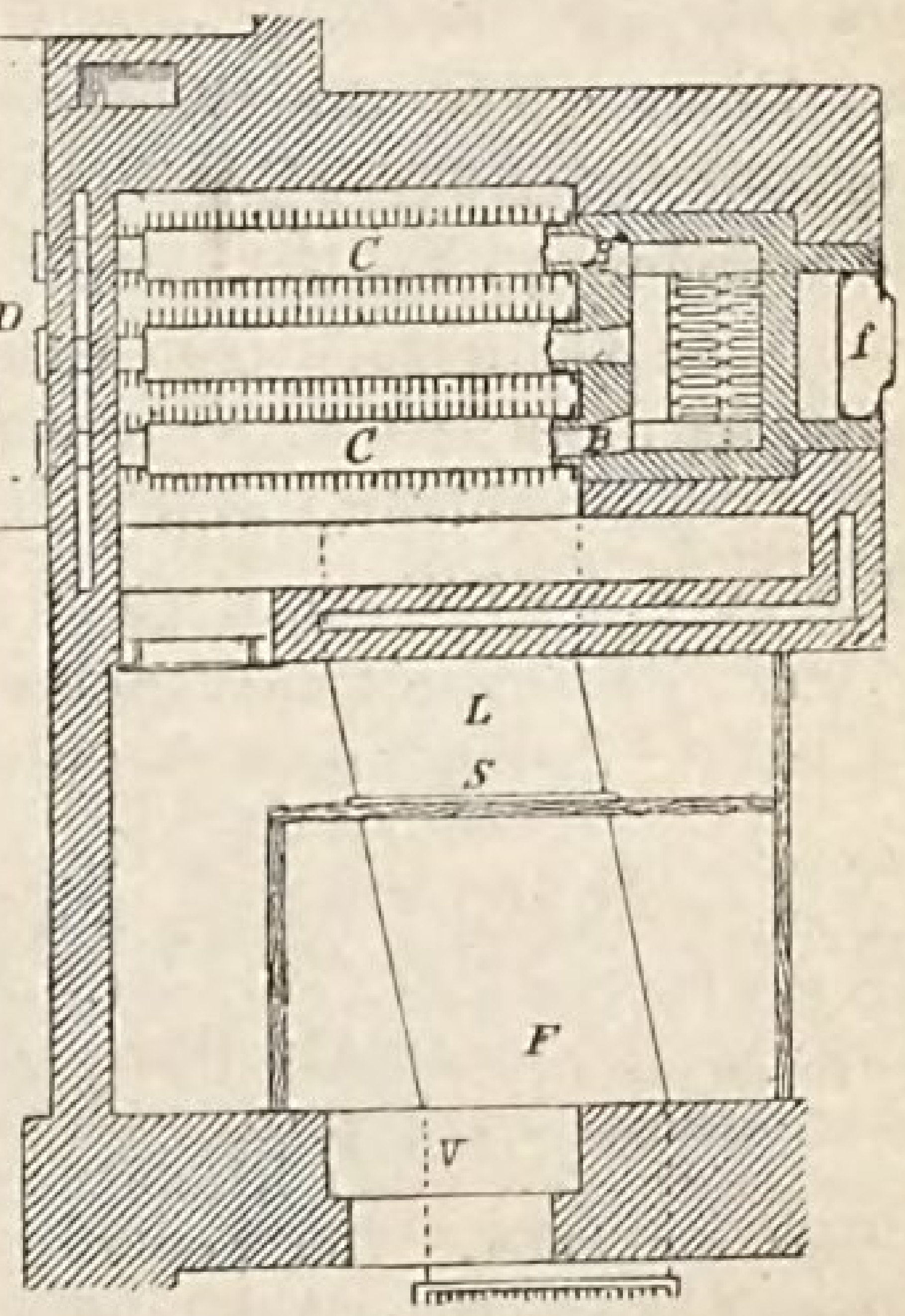
gröberen Verunreinigungen zurückgehalten werden. Bei *Z* befindet sich ein in der Zeichnung nicht angegebener Schieber.

Das von K. Möller in Kupferhammer gelieferte Luftfilter *F* (vgl. Dingl. Journ. 254 *193) ist 2 Meter breit; die einzelnen Taschen sind 1,5 Meter lang und 0,85 Meter hoch. Bei 20 Taschen ergibt sich somit eine Gesammtfilterfläche von rund 50 Quadratmeter. Die Anlage ist auf stündlich 5000 Kubikmeter Luft berechnet, während die Heizung selbst nur 1500 bis 3000 Kubikmeter Luft erfordert, so dass das Filter in dieser Hinsicht nicht völlig ausgenutzt wird. Vielleicht mit in Folge dieser aus-

1) Dieser von dem betreffenden Constructeur vorgeschriebene Schacht, welcher in der Anlage ziemlich theuer war, ist überflüssig, da die Luft ebenso gut durch das Fenster *V* eingeleitet werden könnte.

reichenden Grösse hat sich innerhalb acht Monate nicht der geringste störende Einfluss auf die Luftzufuhr bemerkbar gemacht, so dass der Schieber S fest verschlossen ist. Das dichte Baumwollgewebe hält Russ und Staub vollständig zurück, erfüllt somit seinen Zweck in jeder Weise. Als die ersten kalten Tage eintraten, fanden sich in dem Raume unter dem Filter viele Tausende kleiner Fliegen und Mücken, welche sich aus dem angrenzenden Georgen-Parke geflüchtet hatten, durch das Filter aber gehindert wurden, in die Heizkammer zu gelangen, um an den Heizröhren C zu versengen und dem entsprechend die Zimmerluft zu verderben.

Fig. 466.



Die staubfreie Luft tritt durch Kanal L in die Heizkammer, erwärmt sich an den Röhren C und tritt bei W in 6 senkrechte gemauerte Schächte (ohne Kalkverputz), welche in 6 Zimmern [1]) 2 Meter über dem Boden münden. Von hier entweicht die Luft unmittelbar über dem Fussboden durch 6 Schächte, welche auf dem Hausboden (nicht über Dach) münden. Dieser Umstand trägt wohl, ausser den gut schliessenden Fenstern, dazu bei, dass trotzdem die Luftzufuhr nur von einer Seite her stattfindet und das Haus in Folge der freien Lage dem Wind und Wetter sehr ausgesetzt ist, sich keinerlei Störung zeigt. Auch die Wärmevertheilung in den Zimmern ist gut. Obgleich z. B. das Arbeitszimmer die Ecke des Hauses mit vorspringendem Ausbaue bildet und 5 Fenster hat, beträgt selbst bei Ostwind und — 4⁰ der Temperaturunterschied in Kopfhöhe und am Fussboden nur etwa 1⁰, ein Ergebniss, wie es gleich günstig von keiner anderen Heizung, am wenigsten von der Ofenheizung, erzielt wird und jedenfalls der lebhaften Luftbewegung zu verdanken ist.

Da keine Luftanfeuchtung stattfindet, so sinkt die Feuchtigkeit der Zimmerluft bis auf 20 Proc. ja auf 10 Proc. und ist trotzdem — oder in Folge dessen — sehr angenehm, so dass keine Luftanfeuchtung eingeführt wird.

Zur Heizung wird ausschliesslich sehr magere Kohle angewandt, so dass keinerlei Russansatz in den Zügen stattfindet. Es ist unbegreiflich, dass noch immer für viele, wenn nicht die meisten derartigen Anlagen, Flammenkohlen verwendet werden, welche die Umgebung durch Rauch belästigen und die verschiedenen Betriebsstörungen veranlassen. Die Kohlen werden durch Füllschacht f eingeworfen, während Thür t nur bei der Reinigung geöffnet wird und Thür a die Luftzufuhr regelt. Die im Schachte A entwickelten Heizgase treten bei B in die mit Reinigungsöffnungen P versehenen Rippenheizrohre C und entweichen durch Kanal D zum Schornstein. Die oberen Rohre C sind mit Chamottesteinen ausgesetzt, wodurch eine Ueberhitzung derselben verhütet wird.

Die Ausnutzung der Brennstoffe ist bei einigermaassen verständiger Behandlung gut. Beim Uebertritte vom oberen in das zweite Rohr C — von P aus mit einem Geissler'schen 1 Meter langen Quecksilberthermometer gemessen — sind die Gase noch 340 bis 380⁰ warm, im Kanale D 150 bis 170⁰, bei 12 bis 15 Proc. Kohlensäure, entsprechend einem Wärmeverluste von nur 8 bis 10 Proc. Der Verlust durch Leitung und Strahlung wird kaum 5 bis 7 Proc. betragen, so dass etwa 85 Procent des Gesammt-

1) Drei Wohnzimmer und darüber (1 Treppe hoch) Arbeitszimmer, 20 Quadratmeter Bibliothek, 30 Quadratmeter, und Sammlung, 16 Quadratmeter, zusammen rund 500 Kubikmeter Rauminhalt und 16 Fenster. Da diese Räume nur von 2 Personen benutzt werden, so kommen auf den Kopf stündlich etwa 1000 Kubikmeter Luft.

brennwerthes für die Zimmer ausgenutzt werden. Aber selbst die erwähnten 5 bis 7 Proc. sind nicht verloren, dienen vielmehr dazu, das ganze Treppenhaus gleichmässig warm zu erhalten.

Ist die Anlage wie hier nur auf Luftwechsel berechnet, so erfordert diese Einrichtung natürlich grösseren Wärmebedarf. Die Durchschnittstemperatur in den drei Wintermonaten beträgt in Deutschland 0 bis + 1°. Die Luft muss somit von 0° auf 50° erwärmt werden, beim Umlaufe (Circulation) aber nur von + 20° auf 50°, so dass der Luftwechsel die Wärmeausnutzung auf rund 50 Proc. herabdrückt, immerhin noch ein sehr günstiges Ergebniss. Bei 0° Aussentemperatur und Windstille sind für je 24 Stunden 45 bis 48 Kilogrm. Kohle erforderlich, bei windigem Wetter 60 bis 65 Kilogrm. Zu berücksichtigen ist noch, dass der Schornsteinzug nicht ganz abgestellt werden darf, da dann ein Austritt von Kohlenoxyd bei *e* nicht ausgeschlossen ist.

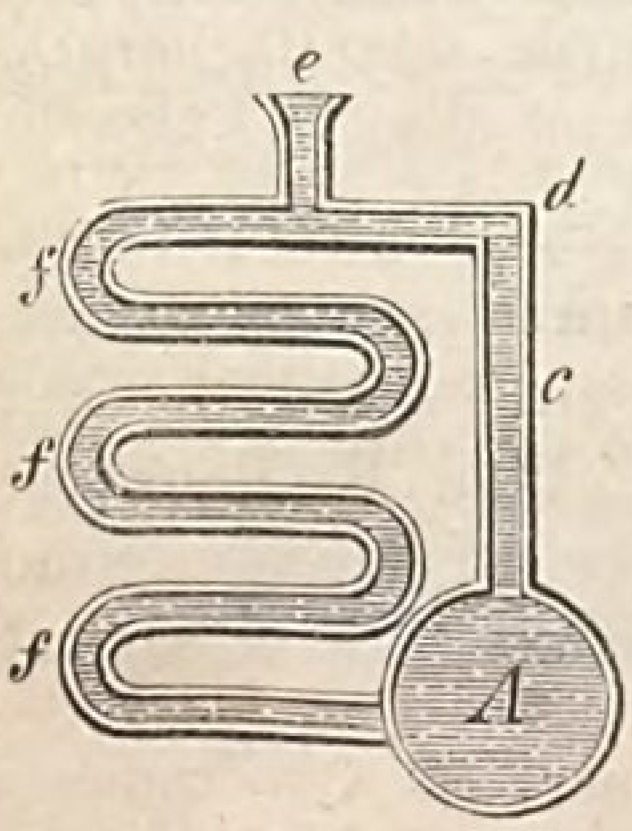
Diese Heizung gibt daher eine reine Luft, gleichmässige, angenehme Wärme bei Tag und Nacht, gute Ausnutzung der Brennstoffe bei bequemer Bedienung, vermeidet jede Störung und Verunreinigung der Zimmer durch Asche, ist daher als die angenehmste, gesundeste und billigste zu bezeichnen.

Kanalheizung. 4) Die Kanalheizung besteht darin, dass unter dem Fussboden des zu heizenden Raumes Kanäle hin- und herlaufen, an deren einem Ende sich der Feuerherd, an deren anderem Ende sich der Schornstein befindet, so dass die heissen Verbrennungsgase durch diese Kanäle hindurchziehen. Die Kanäle gehen unter dem Fussboden, welcher mit Steinplatten oder gebrannten Ziegeln bedeckt ist, im Zickzack hin und her, sind nach unten bogenförmig oder in Gestalt einer Rinne und ausgemauert. Auswendig ist der Kanal mit trocknem Mauerschutt umgeben. Der Feuerherd befindet sich in einem nahe gelegenen Behältnisse im Keller oder in einer Ausgrabung unter der Erde. Der Schornstein geht in einer der Seitenwände in die Höhe. Man wendet die Kanalheizung jetzt noch am häufigsten zur Erwärmung von Treibhäusern an, sonst wegen der bedeutenden Feuergefahr selten.

Heisswasserheizung. 5) Anstatt die Luft unmittelbar zu erwärmen, bedient man sich zuweilen eines Zwischenträgers, nämlich des Wassers, welches sich seiner hohen specifischen Wärme wegen ganz besonders dazu eignet. Die darauf beruhende Heizung nennt man die Heisswasserheizung [1]). Es kommt dabei darauf an, ein mit heissem Wasser angefülltes Gefäss in den zu heizenden Raum zu bringen und Sorge zu tragen, dass die Wärme, die das Wasser verliert, wieder ersetzt wird. Man unterscheidet a) die gewöhnliche Warmwasserheizung oder Niederdruckheizung, bei welcher das Wasser niemals über seinen Siedepunkt hinaus erhitzt wird, von der b) eigentlichen Heisswasserheizung oder Hochdruckheizung.

Die Niederdruckheizung wird ausgeführt mit Hülfe der Circulation durch einen geschlossenen geheizten Kessel, oder mit Hülfe des Kreislaufes der Heberwirkung bei einem offenen geheizten Gefässe.

Fig. 467.



Bei der Niederdruckheizung nach der ersten Methode steht ein grosser Wasserkessel, welcher zugeschraubt werden kann, mit Röhren in Verbindung, welche nach den zu heizenden Räumen führen und dann wieder in den Kessel zurückkehren. Das Princip der Circulation des Wassers wird aus Fig. 467 deutlich werden. Die Erwärmung des Wassers geschieht in dem Kessel *A*, *c* ist das Steigrohr, *d f* die zum Kessel zurückgehende Heizröhre. Das Gefäss *e* dient zum Füllen des Apparates mit Wasser; es entweicht ferner durch dasselbe die Luft, die sich beim Erwärmen aus dem Wasser entwickelt, ferner die Wasserdämpfe, welche durch zu starkes Heizen des Kessels sich bilden könnten. Indem das Wasser in dem Steigrohr emporsteigt und dabei seine Wärme den darüber befindlichen Flüssigkeitstheilchen mittheilt, fliesst kaltes Wasser aus *f* in den Kessel herab, erwärmt sich daselbst und steigt in die Höhe. Dieses Spiel dauert so lange, als noch in den verschiedenen Theilen ein Temperaturunterschied vorhanden ist; es wird aber niemals

1) 1 Kilogrm. Wasser von 100° lässt, wenn es sich bis auf 20° abkühlt, 80 W.-E. entweichen, welche 23 Kilogrm. oder 24,61 Kubikmeter Luft um 10° erwärmen können

aufhören, wenn das aufsteigende warme Wasser unterwegs abgekühlt und der Temperaturunterschied forterhalten wird. Zur Abgabe der Wärme an die Luft der zu heizenden Räume bedient sich die Warmwasserheizung sogenannter Oefen. Die gebräuchlichste Form derselben ist die Säule; sie besteht aus einem senkrechten Cylinder von 2 bis 3 Meter Höhe und 0,3 bis 0,7 Meter Durchmesser, welcher parallel mit seiner Axe eine Anzahl der Luft zugängliche Röhren enthält. Die Warmwasserheizung, die sich in vielen öffentlichen und Privathäusern Deutschlands eingebürgert hat, ist in der Anlage theurer als die Luftheizung und erfordert bei gleichem Luftwechsel mindestens ebensoviel Brennstoff als jene.

Das zweite Verfahren der Heisswasserheizung mit Hülfe eines offenen Kessels, bei welcher das Princip des Hebers in Anwendung kommt, ist das sogenannte Thermosiphon von Fowler, welches im Vergleich zur ersten Methode den Nachtheil hat, dass durch den offenen Kessel ein nicht unbedeutender Wärmeverlust stattfindet, für die Vermeidung der Ansammlung von Luft in dem oberen Theile des Hebers weit grössere Sorgfalt erforderlich, die Röhrenhöhle endlich eine beschränkte ist, insofern sie vom Luftdrucke abhängt.

Ein anderes Verfahren der Heisswasserheizung ist die von Perkins erfundene sogenannte Hochdruckheizung. Man benutzt dabei warmes Wasser, dessen Temperatur bis auf 150 bis 200°, an der Feuerstelle sogar bis auf 500° steigt. Der bei diesem Verfahren angewendete Apparat besteht aus einer endlosen Röhre, welche überall geschlossen und mit Wasser gefüllt ist. Der sechste Theil der Röhre ist in irgend einer zweckmässigen Form aufgewickelt und in einen Ofen gebracht; die übrigen $^5/_6$ werden durch Circulation erwärmt. Die Röhren sind von Schmiedeeisen, haben 4 Centim. innere Weite und sind auf hohen Druck geprüft.

Noch mag bei der Heisswasserheizung angeführt werden, dass man sich neuerdings auch des durch die Erdwärme erwärmten Wasser zum Heizen bedient hat; das warme Wasser artesischer Brunnen wird zum Heizen von Gewächshäusern, Fabriken u. s. w. benutzt, eben so das Wasser heisser Thermen, so findet z. B. in der katholischen Stadtkirche zu Baden-Baden seit 1867 Thermalwasserheizung durch die dortigen, in der Nähe entspringenden Thermalquellen (von 67° Temperatur) statt.

Dampfheizung.

6) Bei der Heizung mit Wasserdämpfen — auf der Anwendung der latenten Wärme des Wasserdampfes beruhend — werden die Heizflächen, die ihre Wärme an die zu heizenden Räume abgeben sollen, durch Wasserdampf erwärmt, der in einem Dampfkessel erzeugt wird.

Ein Dampfheizapparat besteht aus einem Dampfkessel, aus Heizröhren, und aus Röhren, welche das condensirte Wasser entweder zu den Kesseln zurück- oder gänzlich abführen. Der Kessel für den Dampfheizapparat hat ganz die Beschaffenheit eines gewöhnlichen Dampfkessels. Die Heizröhren sind von Gusseisen; man bringt sie entweder horizontal ein wenig geneigt wegen des Abfliessens des condensirten Wassers oder senkrecht an. Sind mehrere Stockwerke eines Hauses zu heizen, so lässt man ein Steigrohr bis zu der obersten Etage in die Höhe gehen, von dem aus Leitungsröhren nach den verschiedenen Etagen abgehen. Die Leitungsröhren sind am Ende mit einem nach auswärts öffnenden Ventile versehen, damit die Luft durch die einströmenden Dämpfe ausgetrieben werden kann; ausserdem würde sie sich an den Enden der Röhren anhäufen und dem Eintreten des Dampfes bis zu dieser Stelle ein Hinderniss entgegenstellen, so dass dieser Theil der Röhren ungeheizt bliebe. Sobald die Dampfentwickelung im Kessel aufgehört hat, demnach durch die Condensation der Dämpfe ein luftleerer Raum entsteht, muss die Luft durch ein nach innen sich öffnendes Ventil einströmen können. Die Dampfheizung ist besonders dort mit Vortheil anzuwenden, wo von einem Feuerherd aus die Heizung auf grosse Entfernungen und nach den verschiedensten Richtungen ausgeführt werden soll, wie in Fabrikgebäuden mit grossen Arbeitssälen u. dgl. In Fabriken, welche mit Hochdruckmaschinen arbeiten, ist die Dampfheizung namentlich vortheilhaft, da in diesem Falle die Heizung fast kostenlos durch den Abdampf bewerkstelligt werden kann.

Combination von Dampf- und Wasserheizung.

In neuerer Zeit ist der Gedanke einer Vereinigung der Dampfheizung mit der Wasserheizung aufgetaucht, wodurch es möglich wird, aus einem Herde weit auseinander gelegene Wassergefässe, welche man direkt nicht mit einander verbinden kann, mit Wärme zu versehen. Auf diese Weise wird es möglich, durch eine Centralheizung eine Anzahl bewohnter Gebäude mit Wärme zu versehen.

Gasheizung.

7) Gasheizung. Seitdem die Beleuchtung mit Steinkohlengas so grosse Ausdehnung gewonnen hat, lag der Gedanke nicht fern, sich des Gases als Heizmittel zu bedienen.

Nach den bis jetzt vorliegenden Analysen von Leuchtgas (S. 948) hat 1 Kubikm. desselben etwa 6100 W.-E. oder, da man das bei der Verbrennung gebildete Wasser

wohl kaum verflüssigen wird, rund 5500 W.-E. Brennwerth, unter der Annahme, dass die Verbrennungsgase auf 20⁰ abgekühlt werden. Diese Wärme wird zwar vollständig ausgenutzt, wenn man die Verbrennungsgase ins Zimmer treten lässt; gleichzeitig erhält man hierdurch aber auch eine hochgradige Luftverunreinigung. Rechnet man für ein kleineres Zimmer im Durchschnitte während des Winters täglich einen Wärmebedarf von etwa 11 000 W.-E., so sind hierzu 2 Kubikm. Leuchtgas erforderlich. Diese geben aber, wie bereits S. 963 gezeigt wurde, 1,14 Kubikm. Kohlensäure und 2,14 Kilogrm. Wasser, sowie etwa 2 Grm. Schwefligsäure bezieh. Schwefelsäure. Dass die dadurch verunreinigte Luft, selbst eine vollkommene Verbrennung vorausgesetzt, im hohen Grade unangenehm, ja geradezu gesundheitsschädlich werden muss, wenn an kalten Tagen 4 bis 6 Kubikm. Gas verbrannt werden, liegt auf der Hand. — Aus dem von Fischer (J. 1883. 1285) benutzten Ofen entweichen die Gase mit 6,4 bis 9,5 Proc. Kohlensäure und 65 bis 78⁰, je nach der Zugstärke des Schornsteins, dessen Einfluss aber durch die Klappe geregelt werden kann, und der Anzahl Flammen, entsprechend einem Wärmeverluste von durchschnittlich kaum 3 Proc. des Brennwerthes.

Bei Verwendung guter Reguliröfen wird man zur Erzeugung von 11 000 W.-E. etwa 2,5 Kilogrm., bei der Mehrzahl der gebräuchlichen Stubenöfen aber selbst 4 Kilogrm. Koks oder Kohlen gebrauchen. Rechnet man nun 1 Kilogrm. derselben bis vor den Ofen getragen zu 3 Pf., dazu Anheizmaterial, Ofenreinigen u. dgl. täglich zu 3 Pf., so stellt sich obige Wärmemenge auf 10 bis 15 Pf. bei Kohlenheizung. Der Preis von 1 Kubikm. Leuchtgas dürfte demnach etwa 6 Pf. betragen, wenn die Kosten beider Heizungen gleich sein sollen. Erwägt man aber die sonstigen Uebelstände der gewöhnlichen Stubenheizung: die Entwickelung von Rauch und Staub, die Schwierigkeit, eine gleichmässige Temperatur zu halten, während die Heizung mit Leuchtgas keine Hilfe der Dienstboten verlangt und bei Anwendung mehrerer abstellbarer Flammen sehr leicht, namentlich wenn man in der kälteren Jahreszeit einige Flammen auch des Nachts brennen lässt, eine nur innerhalb 2 bis 3⁰ schwankende, angenehme Wärme erzielt werden kann, so wird man doch in vielen Fällen dem Leuchtgase den Vorzug geben, falls an keine Centralheizung (S. 1046) zu denken ist.

Heizung ohne die gewöhnlichen Brennmaterialien. 8) Dass sich eine unerschöpfliche Wärmequelle in der sogenannten latenten Wärme (der älteren Physiker) der Körper findet, welche durch Reibung oder Stoss freigemacht werden kann, ist längst bekannt[1]). Sobald es nun thunlich ist, eine der producirten Wärme äquivalente mechanische Kraft wohlfeil genug zu beschaffen, liegt die Möglichkeit vor, Wärme durch Umsetzung von Arbeit, in unbegrenzter Menge zu erzeugen. Vor etwa 20 Jahren noch hat ein Apparat von Beaumont und Mayer, um mittels der Reibung Wärme zu erzeugen, Aufsehen erregt. Dieser Apparat hat den Zweck, ausserdem verlorene Kräfte, wie z. B. unbenutzte Wassergefälle, Wind u. dgl., dadurch zu verwerthen, dass durch Reibung einer konischen hölzernen Welle in einem Metallstücke mit entsprechender kegelförmiger Aushöhlung im Innern eines zum Theil mit Wasser gefüllten Dampfkessels Dampf erzeugt wird. Es ist nach dem Gesetze der Erhaltung der Kraft einleuchtend, dass der durch diesen Apparat gelieferte Dampf nie als Triebkraft benutzt werden kann, da man schon einer solchen bedarf, um den Apparat in Bewegung zu setzen und daher die von dem Apparate selbst erzeugte Kraft nothwendig weit geringer sein muss als die ursprüngliche[2]). — Ein anderer Apparat, der ohne Anwendung von Brennmaterial Wärme verbreitet, beruht auf der Wärmeentwickelung durch die Compression der Luft mit Hülfe einer Verdichtungspumpe. Derselbe ist von Arzbecher zu Heizungszwecken vorgeschlagen worden. Zur Bewegung der Luftpumpe könnte irgend eine mechanische Kraft, welche eine Nebennutzung gestattet, verwendet werden. Aber auch hier ist nicht zu übersehen, dass die producirte Wärme nur

1) Vergl. Rumford's Versuche aus dem Jahre 1798 in J. Tyndall, die Wärme betrachtet als eine Art von Bewegung. Braunschweig 1867 S. 15 und 71.

2) Morin zeigte, dass eine Betriebsleistung von 21 Pferdekraft erforderlich sei, um mit dem obigen Apparate den einer Pferdekraft entsprechenden Dampf hervorzubringen!

umgesetzte Kraft (= Arbeit) ist. (Da — vgl. S. 996 — einer Wärmeeinheit ein mechanisches Aequivalent von 424 Kilogrm.-Meter entspricht, so müsste eine Pferdekraft 10 Stunden thätig sein, um eine Wirkung zu erzeugen, die 1 Kilogrm. Steinkohle entspricht.)

Die Kesselfeuerung.

Allgemeines. Dampfkessel werden mit wenigen Ausnahmen stets in gemauerten Oefen erhitzt, wobei Brennstoffersparniss eine bei der Construktion des Ofens vor Allem zu beachtende Aufgabe ist. Da bei der Kesselheizung eine intensive Erhitzung bewirkt werden soll, so ist unbedingt ein Rost und ein Aschenfall erforderlich, weil ausserdem eine vollständige Verbrennung der Brennstoffe nicht erzielt werden kann. Der Rost besteht aus parallel liegenden Stäben von Schmiede- oder Gusseisen, deren Stärke von ihrer Länge, und ihre Entfernung von einander von der Grösse der Stücke des Brennmaterials abhängt, indem diese Zwischenräume nur der Asche den Durchgang gestatten dürfen.

Rauchverzehrende Feuerungen. Indem wir die gewöhnlichen Dampfkesselfeuerungen, deren Betrachtung zum grössten Theile der Dampfmaschinenlehre angehört, übergehen, wenden wir uns zu den sogen. rauchverzehrenden (richtiger rauchvermeidenden) Feuerungen. Nicht nur um die Nachtheile des Rauches zu vermeiden, welcher für die Umgebung grosser Feuerungsanlagen höchst unbequem werden kann, sondern auch und zwar hauptsächlich, um an Brennstoff zu sparen und an Heizkraft zu gewinnen (da der ökonomische Vortheil der rauchverzehrenden Vorrichtungen zum Theil auch darin beruht, dass, weil die Heizflächen nicht berussen, dieselben in einem für die Wärmeübertragung geeigneteren Zustande längere Zeit erhalten werden), hat man sich seit langer Zeit die Aufgabe gestellt, rauchverzehrende Feuerungen zu construiren. Wirft man auf ein in vollem Brennen begriffenes Steinkohlenfeuer frische Steinkohlen, so entwickeln sich plötzlich solche Mengen brennbarer Gase und Dämpfe von hohem Kohlenstoffgehalt (Benzol, Toluol, Phenol, Anthracen, Naphtalin u. dgl.), dass der Sauerstoff der in dem Feuerraum befindlichen Luft zu ihrer vollständigen Verbrennung in den meisten Fällen nicht genügt. Durch die verhältnissmässig kühlen Wände des Dampfkessels und durch die während des Einfeuerns einströmende kalte Luft werden die Verbrennungsprodukte abgekühlt und es verbrennt nur der Wasserstoff dieser Verbindungen zum Theil, während der Kohlenstoff als Russ ausgeschieden und nicht verbrannt wird (vgl. S. 1039).

Die verschiedenen die Verzehrung des Rauches bezweckenden Vorrichtungen beruhen auf verschiedenen Grundsätzen; so wird unter andern z. B. a) durch einen besonderen Luftkanal, welcher unmittelbar hinter dem Rost mündet, der Flamme ein Strom kalter und heisser Luft zugeführt; b) man bringt zwei nebeneinander befindliche Feuerungen, die abwechselnd mit frischen Kohlen gespeist werden, in solche Verbindung, dass der Rauch der einen Feuerung mit dem in voller Glut befindlichen Feuer der anderen Feuerung in innige Berührung tritt und dadurch verbrannt wird; c) es werden die frischen Kohlen auf den vorderen Theil des Rostes geworfen, damit der Rauch über das auf dem Hintertheile des Rostes in voller Glut brennende Feuer streiche; d) das Aufschütten von frischem Brennmaterial ist einer Vorrichtung übertragen, welche nicht periodisch eine grössere Kohlenmenge, sondern allmählich, aber in ununterbrochener Wirkung die Kohle in zerkleinertem Zustande auf das in voller Glut befindliche Feuer wirft; e) zur Herbeiführung der hinreichenden Luftmenge, deren Sauerstoff die vollständige Verbrennung ermöglichen sollte, d. h. zur Erreichung des nöthigen Zuges war man bisher gewöhnt, sehr hohe Schornsteine aufzuführen, denn je höher die Schornsteine, desto grösser die Differenz in den specifischen Gewichten innerhalb und ausserhalb des Schornsteines, desto rascher aber auch die durch den Zug erfolgende Ausgleichung dieser Differenzen, aber auch desto kostspieliger. Je mehr der Zug auf diesem Wege gesteigert wird, desto grössere Wärmemengen gehen auf diese Weise verloren. Da die Temperaturdifferenz die Ursache der Luftströmung ist, so suchte L. Gall diese Bedingung durch eine constante hohe Temperatur des Verbrennungsraumes zu erfüllen. Leider werden die Uebelstände, welche der Gehalt der Steinkohlen an Schwefel mit sich führt,

auch durch die besten Feuerungsanlagen nicht beseitigt [1]. Von den bekannteren Einrichtungen, den Rauch zu verzehren oder die Bildung des Rauches zu verhüten, oder endlich den entstandenen Rauch auf mechanische Weise (z. B. durch Waschen) zu entfernen, seien folgende angeführt.

1. Mechanische Entfernung des Rauches durch Waschen der Feuergase. Man hat in England, namentlich in den chemischen Fabriken zu Newcastle Vorrichtungen getroffen, um den aus den Feuerungen kommenden Rauch, bevor er in den Schornstein tritt, auszuwaschen. Sämmtliche rauchentwickelnde Herde einer Fabrik werden mittels eines weiten und langen gemauerten Kanals mit einer einzigen Esse in Verbindung gesetzt.

Dieser Kanal hat eine Reihe von Knien in einer senkrechten Ebene, so dass der Gasstrom, welcher mit dem Russ gemischt ist, wiederholt auf- und abwärts, wie durch eine Reihe von Hebern ziehen muss, um zum Schornsteine zu gelangen. Jeder der abwärts gehenden Schenkel des Herdes ist an seinem oberen Theile verschlossen und zwar durch ein Becken mit Rändern von verschiedener Höhe, dessen metallner Boden mit kleinen Löchern, wie die Brause einer Giesskanne versehen ist. Durch diese Löcher fällt Wasser mitten in den Rauchstrom; das so als Regen einfallende Wasser verhindert den Zug nicht, sondern befördert ihn, weil es in derselben Richtung fällt, in welcher der Gasstrom sich bewegt. Alle von letzterem mitgeführten festen Theilchen werden durch das wiederholte Waschen abgeschieden und bleiben auf dem Wasser der Sohle des Kanals als Russ liegen, wo sie nach einiger Zeit hinweggenommen werden.

Wie es scheint, hat das früher in den englischen Bleihütten in Anwendung gebrachte Waschen des Bleirauches als Muster für das Rauchwaschen gedient, welches, abgesehen von den nicht wohlfeilen Einrichtungen und der erforderlichen Betriebskraft, um so weniger zu empfehlen ist, als dadurch im günstigsten Falle nur die im Rauche enthaltenen festen Körper wie Russ und Flugasche, nicht aber die riechenden Stoffe befestigt werden. Weit vortheilhafter ist

2. Die Anwendung verbesserter Roste die man a) als feste und b) als bewegliche Roste unterscheiden kann.

Treppenrost. Von den erstern sind ausser den gewöhnlichen Planrosten erwähnenswerth der Treppenrost und der Etagenrost. Ersterer besteht aus mehreren, aus Roststäben gebildeten Stufen, welche für das Schüreisen, vom Aschenfalle aus, zugänglich sind. Durch die Hitze des Feuers auf den unteren Stufen wird das Material auf den oberen einigermaassen verkokt und erst, wenn es seine Gase zum Theil abgegeben hat, wird es auf die unteren Stufen herabgestossen, um auf den oberen durch neues ersetzt zu werden. Die Luft tritt bei diesem Roste nicht allein durch die Roststäbe, sondern auch durch die Stufenabsätze zum Theil seitlich, zum Theil über das Feuer, was zur Entzündung der flüchtigen Stoffe einigermaassen beiträgt. Backende Kohlen eignen sich für den Treppenrost nicht, eben so wenig stark schlackebildende, dagegen ist die Anwendung von Kohlenklein, Torfabfällen, Sägespänen und dergleichen sehr am Platze.

Etagenrost. E. Langen's Etagenrost (1866) unterscheidet sich von allen üblichen Feuerungsvorrichtungen dadurch, das bei ihm das frische Brennmaterial nicht wie bei dem liegenden Rost auf die brennende Kohlenschicht sondern unter derselben auf den Rost eingeführt wird. Zu dem Ende ist der unter einem Winkel von etwa 28° geneigt liegende Rost in mehrere Etagen getheilt, dergestalt, dass zwischen jeder Etage in der ganzen Breite des Rostes ein freier Raum von etwa 12 Centimeter Höhe bleibt, durch welchen die frische Kohle auf den Rost geschoben wird. Die Destillation der Gase geht daher ununterbrochen unter stetem Luftzutritt von unten vor sich und dieses Gemisch von Gas und Luft ist gezwungen, durch die darüber liegende Kohlenschicht zu streichen, wo es die zu seiner Verbrennung erforderliche Temperatur vorfindet. Somit sind alle Bedingungen zu einer möglichst rauchlosen Verbrennung in einfacher Weise und ohne Hülfe jeder mechanischen Vorrichtung erfüllt. Da unmittelbar auf der Rostfläche sich nur frische Kohle befindet, so wird der Rost kühl erhalten und derselbe vor Abnutzung und Verschlackung geschützt.

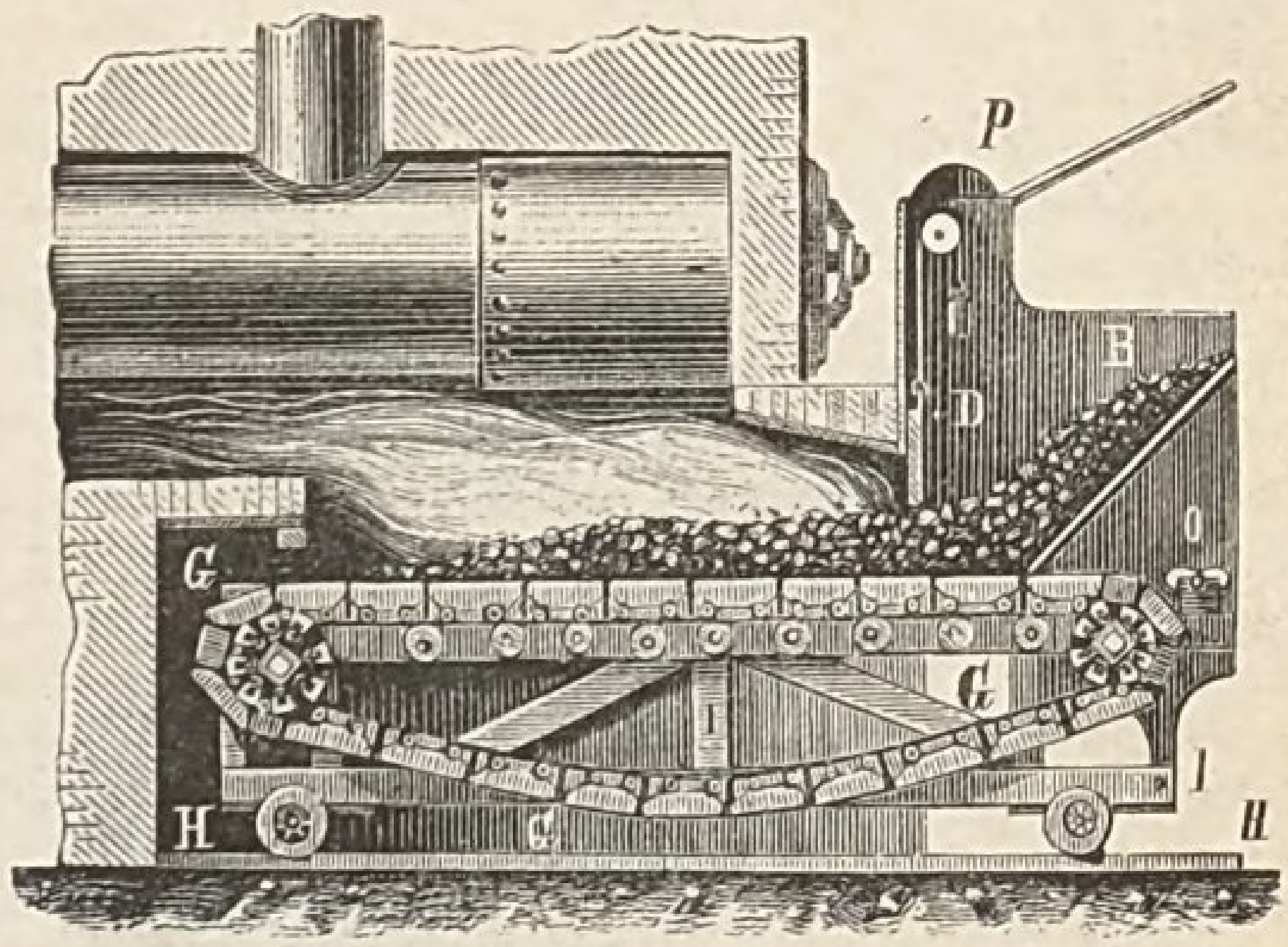
Sehr verbreitet ist ferner der Planroststab von Ludwig (J. 1878. 1246), der für geringwerthige und bessere Kohlensorten anwendbar ist. Er besteht aus einem 10 Millimeter starken Steg, an welchem zu beiden Seiten schwache conische Rippen angeordnet sind, deren

1) Die grossen Nachtheile des Schwefelgehaltes der Steinkohlen bei ihrer Anwendung als Brennstoff schildert R. Angus Smith in dem *Alkali Act* von 1873. Er zeigt, dass in Manchester die schweflige Säure der Luft alle Vegetation unmöglich macht. Vergl. Chemic. News 1874, No. 788 S. 6.

Entfernung von Mitte zu Mitte 15 Millimeter beträgt. Die letzteren sind unter 78° zur Horizontalen geneigt, um die zuströmende Luft in schräger Richtung, und zwar nach der Esse zu, durch das Brennmaterial zu leiten. Die Köpfe des Stabes und der Steg sind mit Aussparungen versehen, welche der Luft von allen Seiten den Zutritt gestatten, so dass der Rost bei den geringen und gleichmässigen Eisenstärken stets kalt erhalten wird. Der Steg wird durch die seitlichen Rippen genügend versteift, weshalb ein Verbiegen des Stabes nicht stattfinden kann.

Mobile Roste. Den beweglichen Rosten liegt wesentlich der Gedanke zu Grunde, das Nachfeuern durch mechanische Vorrichtungen besorgen zu lassen. Kettenrost. Der Kettenrost von Juckes (in Frankreich der Rost von Tailfer oder Taillefer genannt) hat vielfach Eingang in der Praxis gefunden. Er besteht (Fig. 468), wie die Zeichnung zeigt, aus zwei endlosen Gliederketten G mit flachen Gliedern, die über von der Maschine bewegte achtarmige Leitwalzen laufen. Zwischen diesen Ketten sind die Roststäbe der Länge nach eingeschaltet, so dass gleichsam der ganze Rost ein breites endloses Band von Stäben bildet. Der Abstand beider Walzen bestimmt die Länge des Rostes, ihre bei O eingeleitete Umdrehung gibt ihm eine ununterbrochene Bewegung von 27 bis 30 Millimetern in der Minute. Das durch den Fülltrichter B aufgeschüttete Brennmaterial wird dadurch ununterbrochen dem Feuer zugeführt. Die Höhe der Brennstoffschicht wird durch die Scheidewand D bestimmt, welche mit Hülfe eines bei p befindlichen Hebels höher oder niedriger gestellt werden kann. Die Kette sammt den Leitwalzen ruht auf dem Wagen I, der auf der Rollbahn H ein- und ausgefahren werden kann. Die Schnelligkeit der Bewegung des Rostes ist derart regulirt, dass die Kohle, die auf der einen Seite frisch darauf fällt, verbrannt sein soll, wenn sie auf der andern Seite des Rostes ankommt, wo sie beim Fortschreiten des Rostes von selbst herabfällt. Dies ist aber nun, theils, je nach der Grösse und Qualität der Kohle, nicht immer der Fall und es wird immer viel Kohle abgeworfen, theils ist die Verbrennung auf einer Seite des Rostes stets sehr verschieden von der auf der andern, theils endlich zerstört sich der complicirte und viel Kraft absorbirende Apparat ziemlich schnell, so dass er an vielen Orten, wo man sich seiner bediente, wieder verlassen wurde, obwohl er wenig Rauch gab.

Fig. 468.



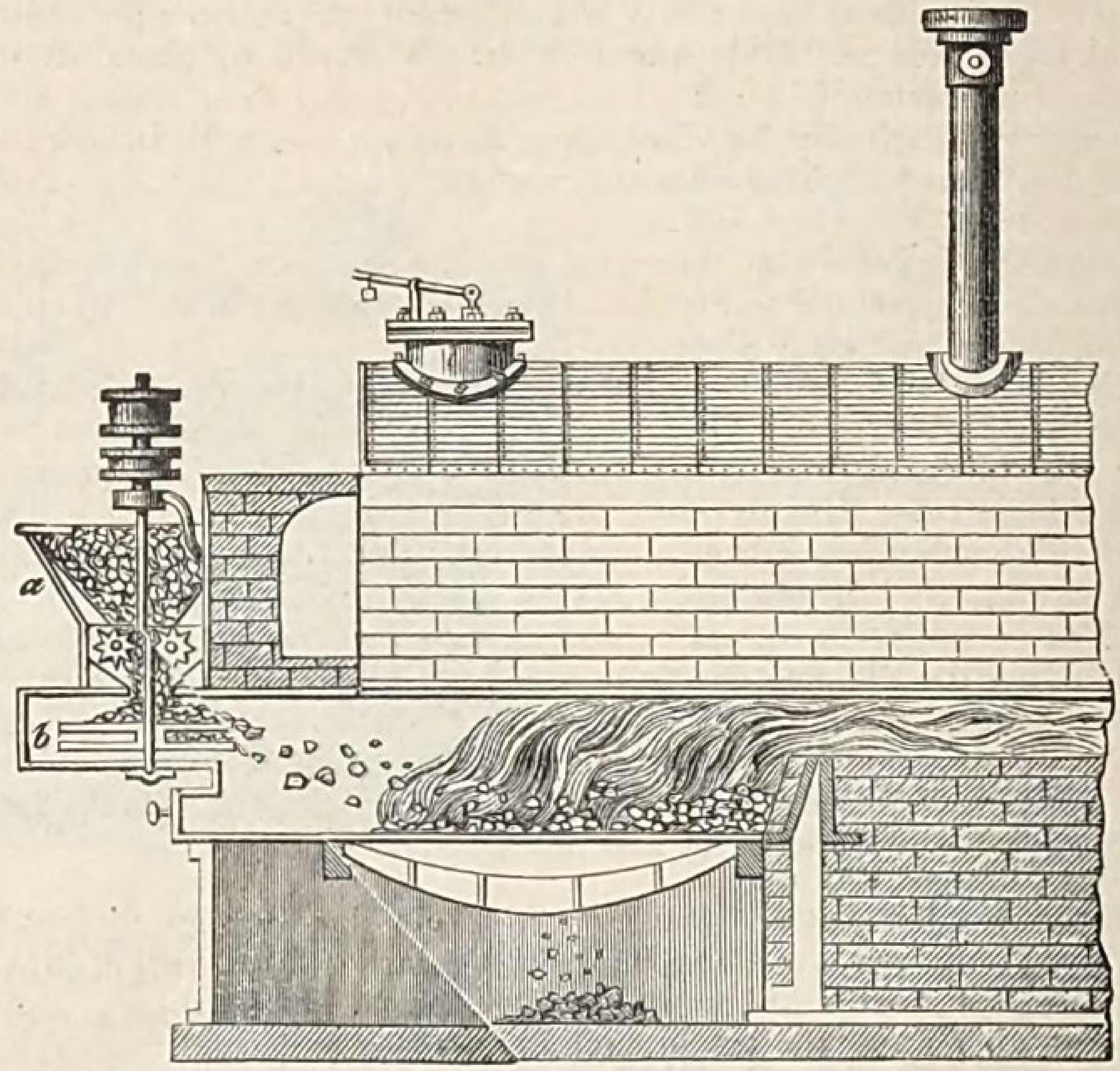
Verbesserte Zufuhr von Brennstoff. 3. Unter den Einrichtungen, welche eine verbesserte Zuführung des Brennmaterials bezwecken sollen, seien unter den zahllosen Vorschlägen folgende angeführt.

Die von Collier im J. 1823 ausgeführte Einrichtung hat wesentlich folgende Beschaffenheit: Aus einem Rumpfe fallen die Kohlen fortwährend auf zwei horizontale Quetschwalzen, deren Oberflächen mit Spitzen versehen sind. Von hier aus gelangt die zerkleinerte Kohle auf zwei neben einander und in derselben Horizontalebene liegende kreisförmige Schleuderer, welche sich in entgegengesetzter Richtung bewegen und zusammenwirken. Jeder Projector hat sechs trapezoïdische Schaufeln und macht in einer Minute 200 Umdrehungen. Der Herd hat einen festen Rost. Zur Bewegung des Mechanismus war $^1/_2$ Pferdekraft nothwendig. — Aehnlich ist die von Stanley erfundene und bei Dampfkesselfeuerung vielfach zur Anwendung gekommene mechanische Vorrichtung zum Aufgeben der Kohle, welche ihrem Zweck ziemlich gut entspricht. Vor der Heizöffnung (Fig. 469 S. 1052) befindet sich ein Trichter a, in welchem die beiden mit zugespitzten Zähnen versehenen Walzen die aufgeschütteten Kohlen zerbrechen und langsam zwischen sich hindurch arbeiten. Die zerkleinerten Kohlen fallen auf den mit grosser Geschwindigkeit umlaufenden Schleuderer b, welcher die auffallenden Kohlen fortschleudert, so dass sie sich gleichmässig auf dem Roste ausbreiten. Ist auch diese Vorrichtung nicht frei von Mängeln, zeigt sie namentlich den Uebelstand, dass es der Heizer nicht in seiner Gewalt hat, beliebig stärker und schwächer zu feuern, so geht sie doch als Rauchverzehrer vielen anderen Einrichtungen vor; nur ist zu bedauern, dass die erforderliche Triebkraft sie auf die Dampfmaschinen beschränkt.

Pultfeuerungen. Hierher gehören auch die Pultfeuerungen (von Wegdwood zur Feuerung der Porzellanöfen eingeführt), deren Charakteristisches darin liegt, dass sich bei ihnen der Luftstrom des Zuges nicht von unten nach oben durch den Rost bewegt, sondern denselben von oben

nach unten durchstreicht. Der Rost liegt hierbei meist stark von hinten nach vorn geneigt, die Feuerthüre bleibt immer offen, während die Thür des Aschenfalles geschlossen bleiben muss. Die Flamme zieht also bei dieser Feuerung durch den Rost hindurch und wird von da aus weiter verwendet. Somit ist hier allen Bedingungen für eine vollkommene Verbrennung genügt, denn obwohl das Nachheizmaterial oben auf den Rost geworfen wird, so ist doch dies Oben in Bezug auf die Richtung der Gasströmung unten, denn das aufgeworfene Material wird früher als das

Fig. 469.



brennende von der reinen durchströmenden Luft berührt, die Gase entbinden sich daraus durch die strahlende Wärme der Feuerschicht und kommen, mit Luft gemischt, ins Feuer, welches sie ganz durchziehen müssen und daher gut in Brand gesetzt werden. Diese Feuerung ist rauchlos, doch ist sie nicht ganz fehlerfrei. Es ist kaum möglich, hinreichend feuerfeste Roste herzustellen, da dieselben fortwährend von der weissglühenden Flamme bestrichen werden und der zerstörenden Wirkung des Feuers ausgesetzt sind. Endlich ist es störend, dass die Flugasche in derselben Richtung sich absondert wie die Flamme und daher massenhaft in die Feuerkanäle geführt wird, die sie bald verstopfen. Immerhin ist die Pultfeuerung dort am Platze, wo eine reine rauchfreie Flamme wünschenwerth ist und hingegen die Rücksichten der Oekonomie zurücktreten. Die Pultheizung ist in der Regel nur für Holz anwendbar, doch sind in neuerer Zeit auch Torf- und Kohlenpulte construirt worden.

Fig. 470.



Vogl's Schüttelrost.

In letzterer Hinsicht ist der Schüttelpultrost Vogl's beachtenswerth; derselbe ist ein Stangenrost mit einer Neigung von 33°, wird durch einen Fülltrichter gespeist und ist so eingerichtet, dass die einzelnen Stäbe durch eine Schlagwelle erschüttert werden können. Seit einigen Jahren wird A. C. Fletscher's Feuerrost (Fig. 470) vielfach angewendet, der vermöge seiner eigenthümlichen Construktion eine freie Circulation der Luft durch den ganzen Rost gestattet.

Apparate mit ungleicher Rostbeschickung.

4. Unter den Apparaten, bei denen die Rauchbildung durch ungleiche Rostbeschickung verhütet werden soll, ist die 1855 von Duméry construirte Feuerung beachtenswerth. Die Kohle wird von beiden Seiten des Rostes aus unter die Glut geschoben. Zu dem Ende hat der Rost eine starke Krümmung

nach oben, und erhebt sich in der Mitte gleichsam zu einem Sattel nach der ganzen Längenseite; durch äussere bewegende Kraft wird der Brennstoff nach dem Roste zu gedrückt, so dass er auf dem untersten Roststabe zunächst anlangt und dann auf der convexen Fläche des Rostes weiter geht. Ist der Rost mit Feuer bedeckt, so schiebt sich das nachgedrückte Feuerungsmaterial zwischen Rost und brennende Masse hinein und die Nachfeuerung geschieht somit von unten her.

Tenbrinck legt Rost und Platte geneigt, so dass die Kohlen fast von selbst abrutschen. Die geneigten Roste bieten überhaupt den Vortheil, dass der untere Theil des Rostes immer mit glühender, zu Koks gewordener Kohle angefüllt ist, wodurch frische Luft in die Feuerbüchse nachdringt. Diese Luft erlangt durch ihre Berührung mit dem Feuer eine genügend hohe Temperatur, um die Verbrennung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe zu bewirken, welche sonst am oberen Theile des Rostes nicht verbrannt werden würden. Aehnlich ist die Feuerung von Heiser (J. 1881. 1046).

Den ersten mit Erfolg gekrönten Versuch, den Rauch durch Entzündung mittels des Feuers selbst zu verbrennen, hat wohl Fairbairn 1837 mit seinem Doppelrost gemacht. Die Feuerung hat zwei Roste und zwei Thüren. Die Roste sind durch eine, weit in den Heizraum reichende Scheidung von feuerfesten Backsteinen getrennt, hinter dieser Scheidewand vereinigen sich aber die Flammen beider. Die Roste werden abwechselnd beschickt, so dass der eine immer im vollen Brande ist, wenn der andere das Beschicken nöthig hat. Im Innern kommt der Rauch von dem einen Roste mit der Flamme des andern Rostes zusammen und soll verbrennen. Dies kann aber nur unvollkommen geschehen und etwa zunächst nur an der Scheidewand, wo Rauch und Flamme sich berühren. Solche Doppelroste bieten daher nur eine unvollständige Rauchverzehrung dar. Besser erscheint es, die beiden Roste anstatt neben-, hintereinander aufzustellen, wo dann der Rauch über die Flamme des dahinter liegenden vollen Feuers streicht; der eine Rost wird mit nicht rauchendem Brennmaterial (Anthracit oder Koks) gefeuert. De Buzonnière begnügt sich nicht damit, den Rauch durch die Flamme des Nebenrostes streichen zu lassen, sondern er leitet abwechselnd vermittels gewendeter Register den Rauch des frisch geschürten Rostes unter und durch den anderen Rost und dessen volle Glut.

Rauchverbrennung durch Nebenströme: 5. Bei der Rauchverbrennung im engeren Sinne durch Luftnebenströme trifft man meist Vorschläge, die nicht zum Ziele führen können, da, wie F. Fischer gezeigt hat, fast alle Dampfkessel so wie so schon an Luftüberschuss kranken (vgl. S. 1038).

Wirft man nun die Frage auf, ob ein in der That wirksames Mittel oder eine in jeder Beziehung befriedigende Construktion ermittelt sei, um eine vollkommene Verbrennung des Brennstoffs in der Feuerung zu erzielen, so lautet die Antwort verschieden. Hat man sich auch auf den verschiedensten und mitunter verschlungenen Wegen bemüht, Rauchbildung zu verhüten theils dadurch, dass man den Rauch mit bereits in vollständiger Glut befindlichem Brennstoff zusammenbringen wollte, um ihn zu verbrennen, theils die Anwendung erhitzter Luft zum Verzehren des Rauches und der Destillationsprodukte der Kohlen in Vorschlag brachte, theils durch gleichförmiges und beständiges Schüren bei einer Feuerungsanlage der Rauchbildung vorbeugen wollen, theils endlich dadurch, dass man in einer regulirten Luftzufuhr die Hauptbedingung einer vollkommenen Verbrennung und der Verminderung von Rauch erachtete, so muss man doch gestehen, dass man bis auf den heutigen Tag noch keine Mittel und Anordnungen kennt, welche in solchem Grade befriedigen, dass sie allgemein empfohlen werden könnten, da jeder Brennstoff und jede Art des Betriebes eine besondere Behandlung erfordert, um völlig rauchfrei zu sein.

Von den Rostfeuerungen bewährt sich noch am besten die mechanische Feuerung von Dougal[1]). Das einzig völlig sichere Mittel der Rauchverhütung ist die Gasfeuerung.

1) Dingl. polyt. Journ. 229 S. 128; 232 S. 346; vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1886).

Register.

A.

Abaka 508. 512. 513.
Abbrände 55. 126. 280.
Abdampfen 167. 206. 229.
Absinth 706.
Abtreiben 101.
Achatglas 387. 428.
Acetometrie 690.
Admontervitriol 132.
Adrianopelroth 871.
Aduciren 25.
Aegyptian 465.
Aescher 159. 454.
Aethylalkohol 647.
Aethylflavanilin 817.
Aethylorange 851.
Aetzbeizen 879.
Aetzkali 169.
Aetzkalk 485.
Aetznatron 248.
Aetznatronlaugen 250.
Aequivalent der Wärme 996.
Affinirung 108. 131.
Ahornzucker 543. 582.
Alabaster 499.
Alabasterglas 387. 427.
Alaun 359.
Alaunerde 360.
Alaunerze 359.
Alaungerberei 750.
Alaungyps 503.
Alaunstein 359.
Alaunschiefer 360.
Albolith 499.
Alcarazzas 471.
Aldehydgrün 814.
Alfafaser 515.
Alfénide 70.
Algarobilla 738.
Aichmasse 97.
Alizarin 826. 829. 837. 865.
Alizarinbad 877.
Alizarinblau 833. 865. 883.
Alizarinbraun 834.
Alizarincarmin 833.
Alizarinorange 834.
Alizarintinte 848.
Alkaliblau 812. 852.
Alkalimetrie 321.
Alkannawurzel 841.
Alkohol 647.
Alkoholgährung 589. 593.
Alleghanyhanf 508.
Aloëfaser 512.
Aloëhanf 508.
Alpacca 70.
Alpaccawolle 721.
Altlauge 173.
Aludeln 91.
Alum-cake 362.
Aluminium 111.
Aluminiumacetat 367.
Aluminiumbronze 67. 112.
Aluminiumhydrat 368.
Aluminiumhypochlorit 318. 368.
Aluminiumoxalat 368.
Aluminiumpalmitat 349.
Aluminiumseife 349.
Aluminiumsulfat 359. 365.
Aluminiumsulfit 368.
Aluminiumthiosulfat 368.
Alumen ustum 365.
Alunit 359.
Amalgamation 98. 106.
Amalgame 95.
Amethyst 424. 853.
Amidoazobenzol 813. 850.
Amidoazophtalin 824.
Amidoazotoluol 812.
Amidonaphtalin 823.
Ammoniak 324. 1021. 1027.
Ammoniakflüssigkeit 325.
Ammoniaksodaprocess 242.
Ammoniakwasser 929.
Ammoniumalaun 365.
Ammoniumbicarbonat 325.
Ammoniumcarbonat 337.
Ammoniumnitrat 338.
Ammoniumpikrominsäure 817.
Ammoniumsulfat 162. 337.
Amylalkohol 670.
Ananas 512.
Ananashanf 508.
Ananasöl 705.
Andaquieswachs 915.
Anglesit 70.
Angoraziege 721.
Anhydrit 154. 499.
Anilin 802.
Anilinbraun 819.
Anilinfarben 804.
Anilingelb 825.
Anilingrün 814.
Anilinöl 802.
Anilinorange 816.
Anilinroth 804. 849.
Anilinschwarz 818. 868. 886.
Anilinschwarzfärberei 873.
Anilintinte 839.
Anilpflanze 842.
Animalisiren 870.
Anime 706.
Anisolroth 850.
Anlassen 42.
Annalin 503. 519.
Anode 116.
Anschwänzen 629. 636.
Anthracen 829.
Anthracenfarben 828.
Anthrachinon 829.
Anthrachinonsulfosäure 830.
Anthraflavinsäure 829.
Anthrapurpurin 829.
Antichlor 268. 522.
Antimon 85.
Antimonanalyse 87.
Antimonglanz 85.
Antimonnickel 50.
Antimonoxyd 147.
Antimonoxysulfuret 148.
Antimonpentasulfid 148.
Antimonproduktion 88.
Antimonsäure 147.

Antimonverbindungen 147.
Antimonzinnober 148.
Antiphosphorfeuerzeuge 779.
Apfelöl 705.
Apfelwein 614.
Apparat für Gasanalysen 216.
Applicationsfarben 871. 881. 883.
Apollokerzen 895.
Appretur 507. 514.
Aquamarin 424.
Arabinsäure 561.
Araxessoda 211.
Aräometer 672.
Aräostatische Lampen 922.
Arbeitslampe 927.
Argand'sche Brenner 951.
Argentan 54. 69.
Arnaudon's Grün 139.
Arrastras 98.
Arrow-root 532. 540.
Arsen 88.
Arsenglas 89.
Arsenigsäure 88.
Arsenikalkies 88.
Arsenkies 88.
Arsenküpe 863.
Arsensäure 89.
Arsensäureverfahren 805.
Arsenillo 55.
Asberrymetall 87.
Aschen 159.
Asphalt 707. 971.
Astrakanit 154. 305.
Astralit 428.
Atakamit 55.
Atlas 733.
Atlaserz 55.
Attenuation 642.
Auramin 851. 886.
Aurantia 817.
Aurin 820.
Auripigment 89.
Ausblühungen 440.
Auslaugen 222.
Aussaigerung 79.
Aussalzen 342.
Ausscheidung 574.
Ausschläge 440.
Ausschleudern 555.
Aventurin 388. 428.
Avignonkörner 847.
Aviviren 858.
Axinit 351.
Azale 838.
Azaleïn 804.
Azodinaphtylamin 824.
Azodiphenylblau 813. 825.
Azofarben 825. 835. 865. 886.
Azolitmin 846.
Azorubin 850.
Azotiren 799.
Azulin 821.
Azurit 55.

B.

Bacterien 688.
Backkohle 1012.
Backkoks 1016.
Backofen 679.
Backpulver 681.
Backsteine 472.
Bäckerei 594.
Balata 711.
Baldaques 471.
Balsame 706.
Bandeisen 31.
Bankulöl 713.
Barilla 211.
Barwoodholz 840.
Barytglas 381.
Baryumseife 349.
Baryum-Ultramarin 370.
Basaltgut 465.
Basisches Verfahren 37.
Bassiaöl 339.
Baumöl 340.
Baumölseife 344.
Baumwolle 505. 508.
Baumwollbleiche 855.
Baumwollfärberei 870.
Bauxit 359. 364.
Bauxitsoda 247.
Bauxittiegel 484.
Bechergläser 416.
Bedarieuxschwarz 868.
Begblau 133.
Beinglas 427.
Beizen 858.
Beleuchtung 115. 887. 917. 950. 963.
Belmontin 970.
Belmontinkerzen 913.
Bengalische Flamme 191.
Benzoë 706.
Benzol 799.
Benzolprüfung 801.
Benzotrichlorid 816.
Benzylchlorid 811.
Benzylgrün 815.
Benzylviolett 811.
Berggold 105.
Berlinerblau 128. 129. 862. 864.
Bernstein 706.
Beryll 424.
Beschicken 7.
Beschweren der Seide 869.
Bessemerbirne 62.
Bessemerstahl 34.
Betaïn 549.
Bezetten 846.
Biebricher Scharlach 825. 850.
Bierbrauerei 614.
Biercouleur 586.
Bieressig 686.
Biergrand 628.
Bierproduktion 646.
Bieruntersuchung 635. 639. 641. 642.
Bierwürze 626.
Bimssteinseife 347.
Binitrokressolsalz 820.
Birkenöl 748.
Birne 35.
Birnöl 705.
Bismarckbraun 851. 819.
Bischofit 154.
Bisilicat 8.
Bisquit 454.
Bisquitgut 465.
Bisterbraun 847.
Bittermandelöl 704.
Bittermandelölgrün 814. 816. 852.
Bittersalz 154. 156.
Blackband 12.
Blanquette 211.
Blase 658.
Blasengrün 848.
Blasenkupfer 61.
Blasenstahl 34.
Blattaluminium 112.
Blattelkohle 1015.
Blattgold 110.
Blattsilber 78.
Blau 870.
Blaufärberei 862.
Blauholz 846. 862. 864.
Blauöl 802.
Blau, sächsisch 864.
Blausalz 126.
Blech 32.
Blei 70.
Bleiacetat 136.
Bleicarbonat 140.
Bleichapparate 859.
Bleichen 521.
Bleicherei 853.
Bleichert 599.
Bleichromat 70. 137.
Bleierzschliege 72.
Bleiessig 137.
Bleiglas 380.
Bleiglasur 454. 472.
Bleiglätte 101.
Bleiglanz 70.
Bleikammern 281. 286.
Bleikammerprocess 298.
Bleikrystall 420.
Bleilüster 470.
Bleimolybdat 70.
Bleioxyd 135.
Bleioxychlorid 144.
Bleipflaster 136.

Bleiproduktion 75.
Bleiraffinirung, elektr. 120.
Bleischlacke 73.
Bleischrot 74.
Bleiseife 349.
Bleistein 71.
Bleisuperoxyd 136.
Bleisulfat 70. 142.
Bleiverbindungen 135.
Bleiweiss 140.
Bleiweisssurrogat 147.
Bleizucker 136.
Blenderöstofen 279.
Blicksilber 101.
Blockzinn 77.
Blue-Billy 13.
Bleu céleste 49.
Bleu de France 131.
Bleu de Lyon 812.
Bleu Horace Vernet 134.
Bleu soluble 812.
Blutlaugensalz, gelbes 126.
Blutlaugensalz, rothes 129.
Böden, glatte 874.
Bogheadkohle 929. 979. 1015.
Bohrwurm 698.
Bologneser Flaschen 398.
Bombaxwolle 513.
Bombayhanf 507.
Boracit 154. 351.
Borate 5.
Boronatrocalcit 351.
Borax 351. 354.
Bordeaux 850.
Borsäure 351. 352. 458.
Borstickstoff 352.
Botryolith 351.
Bouquets 604.
Bournonit 55. 70.
Brandsätze 190.
Branntwein 647.
Branntweinessig 686.
Branntweingenuss 671.
Brasiletholz 839.
Brasileïn 839.
Brasilienholz 838. 846.
Brasilin 839.
Brauen 847.
Braugerste 617.
Braukessel 633.
Brauneisenerze 13.
Braunkohlen 16. 1008.
Braunit 47.
Braunschweigergrün 132.
Braunstein 47. 151. 308.
Braunsteinprobe 151.
Brauntöpferei 471.
Braupfannen 633.
Bremerblau 132.
Bremergrün 132.
Brennbarkeit 991.
Brenner 950.
Brenngerste 617.
Brennstoffe 991.
Brennstoffausnutzung 1039.
Brennwerth 992.
Brenzkatechin 826.
Brillantgrün 816. 852.
Brimstone acide 278.
Brindonia andica 339.
Britanniametall 78. 87.
Briquetten 1029.
Brom 254.
Brommagnesium 113.
Bromnitrofluoresceïn 828.
Brongniartin 203. 305.
Brot 677.
Brotausbeute 681.
Brotgährung 680.
Bronze 67.
Bronzefarben 69.
Buchenrinde 737.
Buckskin 726.
Buntglas 424.
Buntkupfererz 55.
Buntpapier 531.
Butter 683. 785.
Buttersäuregährung 589.
Butteruntersuchung 785.

C.

Calain 75.
Calcina 454.
Calciumborat 357.
Calciumhyposulfit 100.
Calciummanganit 314.
Calciumseife 349.
Calciumsulfat 499.
Calciumsulfit 267. 516.
Calderonprocess 99.
Caliche 176.
Calorimeter 992.
Cannelkohle 929. 979.
Camholz 840.
Campecheholz 839. 846.
Camphin 917.
Campobellgelb 824.
Canadol 990.
Canelle 819.
Candelaber 950.
Cantharidenlüster 470.
Carajuru 841.
Carapaöl 339.
Carazza 464.
Carbonate 6.
Carbonatron 1029.
Carbolsäure 819.
Carboxygenlicht 962.
Carburirtes Gas 958.
Carcellampe 890. 923.
Cardoil 340.
Carmin 840.
Carminnaphta 849.
Carminsäure 840.
Carnallit 113.
Carnaubawachs 341. 915.
Carthamin 840.
Casaligrün 140.
Caseïnkitt 717.
Caseïnleim 765.
Cassavastärke 540.
Casseler Gelb 144.
Cassiuspurpur 150.
Catechu 739. 847.
Caput mortuum 270.
Ccollpa 210.
Celloïdin 197.
Celluloid 711.
Cellulose 516. 518. 996.
Cellulosehexanitrat 195.
Cement 490.
Cementbildung 497.
Cementbrennofen 493.
Cementfälschung 498.
Cementkupfer 63.
Cementprüfung 498.
Cementstahl 34. 39.
Cementwasser 131.
Cendres bleues 133.
Cerise 808.
Ceresin 916.
Centrifugiren 555.
Cerotinsäure 915.
Chagrin 756.
Chamäleon 152.
Chamotte 458.
Chamottesteine 482.
Chaptalisiren 610.
Charlach 865.
Chemischbraun 847.
Chicaroth 841.
China-clay 452. 463.
Chinagras 507. 514.
Chinaldin 834.
Chinasilber 70.
Chinesischblau 880.
Chinesisch Grün 848.
Chinizarin 826.
Chinolin 834.
Chinolingelb 851.
Chinolinroth 849.
Chinophtalon 850.
Chlor 306.
Chloralaunerde 318.
Chlorammon 335.
Chlorate 318.
Chloraluminium 111. 368.
Chlorantimonlösung 147.
Chlorblei 143.
Chlorbleiche 854.
Chlorcalcium 307.
Chloride 5.
Chlorindigo 845.
Chlorkali 318.
Chlorkalium 174.

Chlorkaliumfabrikation 156.
Chlorkaliummagnesium 114.
Chlorkalk 306. 315. 522. 554.
Chlormagnesium 307.
Chlormethyl 162. 335.
Chlornatrium 197.
Chlorometrie 317.
Chlorroseokobaltiak 49.
Chlorrückstände 312.
Chlorzink 147.
Chlorzinn 145.
Chromalaun 140.
Chrombefestigung 871. 885.
Chromcarmin 139.
Chromchlorid 140.
Chromeisenstein 137.
Chromgelb 138. 883.
Chromgerbung 754.
Chromgrün 138.
Chromleim 138.
Chromorange 138.
Chromoxyd 138. 139.
Chromroth 138.
Chromsäure 138.
Chromschwarz 868.
Chromzinnober 139.
Chryptidin 834.
Chrysalin 828.
Chrysanilin 807. 808. 816.
Chrysen 829.
Chrysoidin 817. 825. 851.
Chrysolin 851. 852.
Chrysorhamnin 847.
Chrysotoluidin 819.
Chylariose 542. 582.
Cibeben 595.
Cinchonin 834.
Citronin 851.
Clayband 12.
Coating 726.
Coccelline 850.
Coccerin 840.
Coccin 828. 850.
Cochenille 840. 865.
Cococin 339.
Cocon 727.
Cocosnussöl 339.
Cocosnussölseife 342. 346.
Coelin 48. 49.
Coeruleïn 826.
Coeruleum 48.
Coerulin 852.
Cognac 657.
Colcothar 270.
Collodium 615.
Collodiumwolle 194. 197.
Colloïdparaffin 970.
Colonialpulver 193.
Colophonium 341.
Colorin 838.
Composition 145.
Compositionsmetall 78.
Compteur 948.
Condensatoren 936.
Conditioniren der Seide 730.
Condy's liquid 152.
Congoroth 850.
Coniferin 549. 996.
Conversionssalpeter 174.
Converter 35.
Copal 706.
Copalfirniss 614.
Copirtinte 848.
Copperah 339.
Coquelicot 821.
Corallin 820. 821.
Corchorus 513.
Corduan 748.
Corinthen 595.
Cornish stone 463.
Cotton 508.
Couleur 49.
Coupier's Blau 813.
Covent 629.
Craquelirt 460.
Crêmes 705.
Croceïnscharlach 825. 850.
Crownglas 422.
Crûs 731.
Cubaextract 846.
Cubaholz 846.
Cudbear 841.
Cuits 731.
Cuivre poli 69.
Cumarin 702.
Cumol 799.
Cuprisulfat 131.
Cuprum 55.
Curcuma 847. 850.
Cyankalium im Hohofen 16. 17.
Cyankalium 129.
Cyanosin 828.
Cymogen 990.
Cymol 799.

D.

Dachpappe 531.
Dachziegel 439. 480.
Dahlia 810.
Damarharz 706.
Dämpfer 650.
Dämpfapparate 651.
Dampfblau 882.
Dampffarben 874. 881.
Dampfgummi 540.
Dampfheizung 1047.
Dampfkesselfeuerung 1039.
Dampfkochung 635.
Dampfleim 760.
Darrmalz 622.
Datholith 351.
Decoctionsmethode 628.
Décreusage 731.
Dégras 747. 755.
Degummiren 731.
Dehnbarkeit 10.
Delftwaare 470.
Denaturirmittel 696.
Denaturirung 207.
Denitrificator 284.
Dephlegmation 659.
Dessignolles-Pulver 190.
Destillirapparat 658.
Deul 27.
Dextrin 540.
Dextrose 542. 582.
Diastase 483. 617. 625. 649.
Diazokörper 825.
Diazonaphtol 823.
Diazosulfanilsäure 836.
Dichlorbenzaldehyd 845.
Diffusion 556.
Dickmaische 629.
Dicksaft 565.
Dimethylamidoazobenzol 850.
Dimethylanilinviolett 811.
Dinglergrün 140.
Dinitronaphtol 823.
Dioxynaphtochinon 824.
Diphenylaminblau 812. 852.
Diphenylrosanilin 853.
Distel 509.
Dividivi 738.
Dolomit 113.
Doppeladler 132.
Doppelrost 1053.
Doppelvitriol 132.
Doppelwasserglas 404.
Dorngradirung 205.
Dornstein 205.
Douglasit 154.
Draht 32.
Drains 483.
Drehofen 30. 220.
Drillot 739.
Druckerschwärze 712.
Drucklampen 922.
Drumond's Licht 962.
Drusenbranntwein 607. 657.
Dualin 193.
Düffel 726.
Düngerschlacke 39.
Düngesalz 154.
Dünnstein 56.
Düsen 14.
Dulong'sche Formel 994.
Dumas-Brenner 951.
Dunstfarbe 869.
Durchziehmaschinen 859.
Dynamit 193.

E.

Eau de Cologne 705.
Eau de Javelle 318.

Eau de Labarraque 318.
Ebonit 709.
Ebullioskop 600.
Echtgelb 851.
Echtroth 850.
Eckerdoppen 739.
Edelsteine 423.
Egyptischblau 134.
Eier 683.
Einlochbrenner 950.
Einpökeln 794.
Einsatzhärtung 129.
Eisen 12. 44.
Eisenanalyse 19.
Eisencyanürcyanid 129.
Eisenerze 12. 44. 47.
Eisenmennige 126.
Eisenocker 12.
Eisen, galvanisirtes 123.
Eisengerberei 754.
Eisengiesserei 23. 45.
Eisenglanz 12.
Eisenkies 263.
Eisenkitt 718.
Eisenofen 1041.
Eisenproduktion 44. 45.
Eisenschwarz 87.
Eisenuntersuchung 22.
Eisenverbindungen 125.
Eisenvitriol 125.
Eiserzeugung 325.
Eisessig 696.
Eismaschine 639.
Eiweissleim 758. 765.
Elemente 5.
Elektricität 73. 104.
Elektrischer Schmelzofen 96.
Elektrisches Licht 962. 966.
Elektrolyse 53. 112. 114. 115. 142. 836.
Elektrotypie 124.
Elektrum 105.
Elution 574.
Email 427.
Emailglasur 454.
Emailliren 26.
Enargit 55.
Enlevagedruck 881.
Entfuselung 669.
Entglasen 386.
Entphosphorverfahren 37.
Entschälen der Seide 731.
Entsilberung 102.
Eosin 826. 828. 849.
Eosinscharlach 849.
Erbswurst 794.
Erdglasur 454.
Erdöl 982.
Erdölbeleuchtung 988.
Erdölbildung 985.
Erdölgas 960.
Erdöllampen 924.
Erdölvorkommen 984.
Erdöluntersuchung 989.
Erdsalz 198.
Erdwachs 916. 971.
Erlangerblau 130.
Erlenrinde 737.
Ernährung 682.
Erythrin 828.
Erythrooxyanthrachinon 826.
Erze 5.
Erzstahl 34.
Eschel 49.
Eschweger Seife 346.
Espartogras 515. 517.
Espe 509.
Essig 684.
Essigbildung 685.
Essigessenz 691.
Essigmutter 588.
Essigprüfung 690. 691.
Essigsäure 686.
Essigsäuregährung 589.
Essigsprit 688.
Essigständer 687.
Ettidin 834.
Eupittonsäure 821.
Euxanthinsäure 847.
Exhaustor 938.
Extractionsapparat 549.

F.

Färbedistel 840.
Färbeginster 847.
Färberei 796. 857.
Färbereiapparate 859.
Färberröthe 837.
Färbung, blau 869.
Färbung, roth 870.
Fäulniss 588. 589.
Fahlerz 55. 97.
Faltenreisch 697.
Farbstoffe 796.
Farbstoffuntersuchung 848.
Farin 571. 573.
Faro 637.
Fasergyps 499.
Fassglasur 615.
Fayence 467.
Fayencedruck 880.
Federalaun 359.
Federlampe 923.
Federweiss 499.
Feldziegeleien 479.
Ferment 589.
Feinen d. Roheisen 28.
Feinsilber 103.
Fensterglas 406.
Fernambukholz 838.
Ferridcyankalium 129. 258.
Ferrocyankalium 126.
Ferromangan 47.
Ferrosulfat 125.
Festigkeit 10.
Festigkeitsprüfung 528.
Fettsäuren 895.
Fettsäuredestillation 901.
Feuerungsanlagen, Beurtheilung 1034.
Feuerfestigkeit 442. 482.
Feuervergoldung 110.
Feuerwerkerei 189.
Feuerzeuge 774.
Fibroin 728.
Fichtenrinde 737.
Filigranglas 429.
Filterpresse 555.
Filtrirpapier 525.
Firnewein 599.
Firniss 712.
Fischer's Salz 50.
Fischhaut 756.
Fischleim 764.
Fischseife 347.
Fischthran 341.
Fisetholz 846. 865.
Fisetin 847.
Fixirungswasserglas 404.
Flacheisen 31.
Flachs 505.
Flamme 887.
Flammbarkeit 991.
Flammofen 25.
Flaschenglas 382. 414.
Flattirfeuer 459.
Flaus 726.
Flavanilin 817. 851. 885.
Flavin 847.
Fledermausbrenner 950.
Fleisch 683. 789.
Fleischconservirung 795.
Fleischextract 791.
Fleischzwieback 793.
Fliegenstein 88.
Fliessen 472.
Fliesspapier 525.
Flintglas 422.
Flinz 12.
Florentiner Flasche 704.
Flossen 16.
Flowing colours 469.
Flugstaub 20. 73.
Flüsse 7.
Fluoren 829.
Fluoresceïn 826. 827. 828. 851.
Flusseisen 46.
Fluss, schwarzer 175.
Flussstahl 41.
Förmerei 25.
Forelleneisen 21.
Franklandit 353.
Franklinit 13. 81.
Fries 726.
Frischeisen 22. 26.

Frischprocess 26.
Frischstahl 33. 34.
Frittefarben 461.
Frittenporzellan 463.
Froschlaich 561.
Frostbeständigkeit 480.
Fruchtzucker 542.
Fuchsin 804. 808. 849. 853.
Füllöfen 1042.
Füllmasse 565. 569.
Fulmicoton 194.
Fulminautin 193.
Fuselöle 669. 960.
Fustikholz 846.
Fustin 847.

G.

Gährbottich 637.
Gährung 636. 655.
Gährungsgewerbe 588.
Gährungsprobe 552.
Gänze 16.
Gagat 1009.
Galambutter 339.
Galeerenöfen 178.
Galläpfel 738.
Galleïn 872. 826. 849.
Gallerte 757.
Galliren 871.
Gallisiren 611.
Gallium 278.
Gallocyanin 853. 885.
Galitzenstein 147.
Galmei 81.
Galvanisiren 105.
Galvanoplastik 121.
Gambir 739.
Gambohanf 507. 513.
Ganahlgelb 823.
Gangart 6.
Ganister 483.
Ganzstoff 522.
Garanceux 838.
Garancin 838.
Gargouletten 471.
Garkupfer 57.
Garnierit 50.
Garnfärberei 859.
Garschlacke 27.
Gasanalysen 17. 24. 83. 216. 288. 373. 441. 460. 476. 694. 943. 1036.
Gasbehälter 940.
Gasbeleuchtung 927.
Gasbrennofen 478.
Gasfeuerung 30. 83. 206. 396. 397. 460. 477. 488.
Gasfreibrenner 852.
Gasheizung 1047.
Gaskalk 939.
Gaskohle 1012.
Gaskoks 1016.
Gasmesser 948.
Gase natürliche 1033.
Gasolen 990.
Gasometer 940.
Gasreinigungsmasse 128.
Gaswascher 1026.
Gaswasser 326.
Gasuhr 948.
Gattiren 7.
Gaufriren 733.
Gayerde 171.
Gay-Lussac 282.
Gefriersalz 338.
Gelb 870.
Gelbbeeren 847.
Gelbbleierz 70.
Gelbeisenstein 13.
Gelbglas 89.
Gelbfärben 865.
Gelbholz 846.
Gelbkraut 847.
Generatorgase 30. 396. 943. 1030.
Genferschwarz 868.
Gentele's Grün 134.
Georgine 819.
Gerberei 735.
Gerberwolle 750.
Gerbfett 747.
Gerbmittelprüfung 740.
Gerbstahl 40.
Gerbstoff 736.
Gerste 616.
Gerstenersatz 626.
Gersteprüfung 623.
Geschmeidigkeit 10.
Gespinnstfasern 505.
Gestell 14.
Getreideessig 686.
Gettaniagummi 710.
Gewebeuntersuchung 509.
Gicht 7. 14.
Gichtgase 17. 24. 1030.
Giftmehl 88.
Giftkies 88.
Gilbwurzel 847.
Giroflé 853.
Giselagelb 817.
Glacéhandschuhleder 753.
Glasätzen 432.
Glanzgold 414.
Glanzmessing 69.
Glanzvergoldung 462.
Glas 377.
Glasdruck 432.
Glaserkitt 717.
Glasgalle 402.
Glashäfen 392.
Glasincrustation 429.
Glasiren 26.
Glaskitt 717.
Glaskopf 12.
Glasmacherglätte 135.
Glasmacherseife 391.
Glasmalerei 425.
Glasöfen 393.
Glasperlen 430.
Glas, recticulirtes 429.
Glasstäbe 416.
Glasthränen 389.
Glastropfen 389.
Glasur 449. 454.
Glasurfehler 454.
Glaswannen 393.
Glaswolle 401.
Glattbrennen 458.
Glattfeuer 459.
Glattwasser 629.
Glauberit 154. 305.
Glaubersalz 156. 305.
Globöl 615.
Glockenmetall 67.
Glockenofen 94.
Glonoïn 191.
Gloverthurm 285.
Glühlicht 953.
Glühstahl 34.
Glühwachs 110.
Glutamin 549.
Glycose 542. 582.
Glycerin 341. 895. 906.
Glycerinkitt 717.
Glycerylnitrat 191.
Glyphographie 124.
Gmelin's Salz 129.
Gold 105.
Goldbronze 110.
Goldchloration 106.
Golddruck 884.
Goldfirniss 614.
Goldgelb 820. 825.
Goldlüster 470.
Goldlegirungen 109.
Goldmünzen 109.
Goldproduktion 102.
Goldpurpur 150.
Goldrubin 388. 419.
Goldsalz 151.
Goldsatinober 136.
Goldscheidung 107.
Goldschwefel 148.
Goldseife 349.
Goldverbindungen 150.
Gommelin 540.
Gradirung 204.
Granat 424.
Granatbraun 820.
Granulose 533.
Graphitpapier 531.
Graphittiegel 484.
Grauspiessglanzerz 85.
Grauwolle 509.
Green-Grease 828.

Grénat soluble 129.
Griffith's Zinkweiss 147.
Grönlandspath 363.
Grün 847. 870.
Grünbleierz 70.
Grünfärben 866.
Grünmalz 622.
Grünspan 65. 134. 135.
Guignet's Grün 138. 139.
Guildive 656.
Gullies 471.
Gummi elasticum 707.
Gusseisen 20.
Gussstahl 34. 40.
Guttaperja 710.
Gyps 499.
Gypsabgüsse 502.
Gypsbrennöfen 500.
Gypscement 495.
Gypsen d. Weins 607.

H.

Haar 720.
Haarkies 50.
Haarrissigwerden 455.
Haarsalz 359.
Hadern 515.
Hämateïn 839. 846.
Hämatinon 388. 428.
Hämatoxylin 839. 846.
Hämmerbarkeit 10.
Härten 41.
Härten der Metalle 9.
Hamburgerblau 130.
Hamburgerweiss 144.
Handpapier 524.
Hanf 505. 507. 514.
Hanföl 340.
Harmalaroth 841.
Harmalin 804.
Harn 332.
Harnküpe 863.
Hartblei 73. 87.
Hartglas 416.
Hartgummi 709.
Hartguss 25.
Hartharze 706.
Hartsalz 154.
Harze 704. 706.
Harzgas 962.
Harzkitte 717.
Harzseife 342.
Harztalgseife 345.
Haselgebirge 198.
Haufwerk 6.
Hausenblase 764.
Hausmannit 47.
Hauspilz 697.
Hausreisch 697.
Hausschwamm 697.
Hautleim 758.
Havannabraun 819. 847.
Hecklauge 173.
Hede 506.
Hefe 589.
Hefenprüfung 675.
Heidetorf 1005.
Heissgussporzellan 427.
Heisswasserheizung 1046.
Heizung 1033. 1040.
Heizversuch 1038.
Helvetiagrün 852.
Hemlockrinde 737.
Herdfrischstahl 34.
Herdguss 25.
Herführen des Bieres 338.
Hexabromdiazoresorufin 828.
Hibiskushanf 507.
Hirschhornsalz 337.
Hochdruckheizung 1046.
Höllenstein 150.
Hofmann's Violett 810. 853.
Hohlglas 406. 414.
Hohlziegel 481.
Hohofen 14.
Hohofengase 17. 30.
Hohofenschlacken 359.
Holländer 520.
Holländisch Weiss 144.
Holz 996.
Holzasche 170.
Holzblau 864.
Holzconservirung 696. 698.
Holzessig 686. 692.
Holzfaser 505. 996.
Holzgas 954. 998.
Holzgasbrenner 956.
Holzgeist 692.
Holzkohle 693. 996.
Holzpapier 515.
Holzschwarz 868.
Holztheer 692.
Holztorf 1005.
Holzzellstoff 515.
Hopfen 617.
Hopfenharz 618.
Hopfenöl 618.
Hortensia 828.
Hot-cast-porcelain 427.
Howard's Knallpulver 149.
Hülsenfrüchte 683.
Hütten 5.
Hüttenkunde 5.
Hüttenprodukte 7.
Hüttenrauch 88. 267.
Huile vierge 340.
Hyalith 391.
Hyalographie 432.
Hydraulik 936.
Hydroboracit 351.
Hydrocarbonprocess 958.
Hydrocarbür 981.
Hydrocellulose 531.
Hydrocérames 471.
Hydrostatische Lampen 922.
Hygrometrie 1035.

I.

Illipöl 339.
India Rubber 709.
Indican 842.
Indig 842.
Indigblau 844.
Indigbraun 842.
Indigcarmin 844. 852.
Indigküpen 862.
Indigodruck 882.
Indigotin 842.
Indigprobe 843.
Indigsulfosäure 862.
Indigweiss 844.
Indirubin 845.
Indogen 845.
Indogensäureäther 844.
Indophenol 852.
Indoxylschwefelsäure 845.
Indulin 824. 852. 870.
Indulinküpe 834.
Indulintinte 848.
Infusionsmethode 632.
Infusorienerde 437. 481.
Iridium 95.
Irrisirendes Glas 428.
Isabellenpapier 530.
Isatin 844.
Isatogensäureäther 844.
Isolin 834.
Isopurpursäure 820.

J.

Japanwachs 915.
Jaspis 465.
Jaune 851.
Jaune anglais 820.
Jaune brillant 85.
Jaune d'ore 823.
Jaune d'Orient 828.
Jaune indien 50.
Jerichoroth 820.
Jet 1006.
Jetolin 318.
Jod 166. 251.
Jodgrün 814. 820. 852.
Jodproduktion 254.
Jodviolett 810.
Juchten 747.
Juften 737. 747.
Jungbier 639.
Jungfernöl 340.
Jungfernschwefel 264.
Jute 507. 513.
Jutebleiche 856.

K.

Kachelöfen 1043.
Kadmium 85.
Kämelwolle 721.
Käse 683. 787.
Kainit 154. 157.
Kaisergrün 134.
Kaiserroth 828.
Kaiserschwarz 869.
Kalbkid 741.
Kaliaturholz 839.
Kaliblau 864.
Kaliglas 380.
Kalilauge 170.
Kalinhanf 507.
Kalisalpeter 170.
Kalisalze 153.
Kaliumalaun 359.
Kaliumcarbonat 158. 174.
Kaliumchlorat 190. 319.
Kaliumchromat 137.
Kaliumeisencyanid 129.
Kaliumeisencyanür 126.
Kaliumhydrat 169.
Kalium, isopurpursaures 129.
Kaliumnitrat 170.
Kaliumperchlorat 320.
Kaliumpermanganat 152.
Kaliumseifen 342.
Kaliumsulfat 156.
Kaliumwasserglas 404.
Kalkblau 134.
Kalkbrennen 485.
Kalkkitt 716.
Kalklicht 962.
Kalkmergel 436.
Kalkmilch 488.
Kalköfen 485.
Kalk-Thonerdeglas 383.
Kalksinter 485.
Kaminheizung 1040.
Kammersäure 290.
Kammwolle 722.
Kanalheizung 1046.
Kanarin 836.
Kandiszucker 580.
Kanonenmetall 67.
Kaolin 450.
Karnallit 154. 201.
Kartoffelbranntwein 654.
Kartoffelfuselöl 670.
Kartoffelstärke 532. 535.
Kartoffelzucker 542. 582.
Kaschmirwolle 721.
Kasimir 725.
Kasselmann's Grün 132.
Kathode 116.
Kattun 874.
Kattundruckerei 873.
Kaukasine 715.
Kautschuk 707.
Kehrsalpeter 171.
Kelp 165. 211. 251.
Keltern 597.
Kerafin 924.
Keramohalit 359.
Kermes 841.
Kernleim 760.
Kernseife 342.
Kesselfarben 874.
Kesselfeuerung 1049.
Kerzen 908.
Kerzenformen 909.
Kerzengiessmaschine 910.
Kettenrost 1051.
Kiesabbrände 65. 99. 126. 280.
Kieselerde-Ultramarin 374.
Kieselfeuchtigkeit 404.
Kieselfluorwasserstoffsäure 504.
Kieselguhr 437. 481.
Kieselseife 347.
Kieselzinkerz 81.
Kilns 274.
Kino 739. 740.
Kirchbergergrün 134.
Kiserit 113. 154.
Kitte 716.
Kleberleim 758. 765.
Kleienbrot 677.
Kleister 718.
Klinker 439. 480.
Klotzdruck 878.
Knallanilin 190.
Knallmannit 190.
Knallquecksilber 149.
Knetmaschinen 679.
Knistersalz 203.
Knochen 333. 767.
Knochenkohle 564. 780.
Knochenleim 761.
Knochenseife 347.
Knopfglas 391.
Knoppern 739.
Kobalt 48.
Kobaltbronze 48. 50.
Kobaltfarben 48.
Kobaltgelb 50.
Kobaltglanz 48.
Kobaltoxydul 50.
Kobaltspeise 49. 50.
Kobaltstannat 49.
Kobaltultramarin 48. 49.
Kobaltviolet 50.
Kochsalz 197.
Kochsalzlaugerei 7. 99.
Kochtrommel 284.
Körnerzinn 77.
Körperfarben 874.
Kohle 44. 46.
Kohlendestillation 929.
Kohlendynamit 193.
Kohleneisenstein 12.
Kohlenproduktion 44. 46.
Kohlensäure 681.
Kohlensäurebestimmung 216.
Kohlensulfid 301.
Kohlensteine 1029.
Kohlentheer 797.
Kohlenuntersuchung 992.
Kohlungsstahl 34. 39.
Kokereigas 1027.
Koks 929. 954. 1016.
Kokscondensator 937.
Koksöfen 1017.
Kolles 471.
Korallenöl 982.
Kornbranntwein 653.
Kräusenbier 640.
Krapp 836.
Krappfarben 874.
Krappfarbendruck 838. 883.
Kreidetiegel 484.
Kremser Weiss 143.
Kreosotiren 700.
Kressylpurpursäure 820.
Kreuzbeeren 847.
Kriegspulver 183.
Krispeln 746.
Krönckeprocess 99.
Krokit 70.
Kronglas 407.
Krümelzucker 542.
Krugit 154.
Kryolith 111. 359. 362.
Kryolithglas 427.
Kryolithsoda 247.
Krystallzucker 571.
Küchenlampe 920.
Kühlgeläger 636.
Kühlschiff 634. 654.
Küpenfarben 879.
Kunstbronze 68.
Kunstbutter 786.
Kunsthefe 675.
Kunstwolle 724.
Kupfer 55.
Kupferamalgam 70.
Kupferanalysen 66.
Kupferasche 65.
Kupferbarilla 55.
Kupferchlorid 308.
Kupferfarben 132.
Kupferglanz 55.
Kupfergrün 55.
Kupferindig 134.
Kupferkies 55.
Kupferlasur 55. 133.
Kupferlegirungen 67.
Kupferlüster 470.
Kupfermanganlegirungen 48.
Kupfermünzen 69.
Kupferproduktion 66. 76.
Kupferraffinerie 61.

Kupferraffinirung, elektrische 119.
Kupferroth 456.
Kupferrubin 387.
Kupferschiefer 55.
Kupferseife 349.
Kupferstein 57.
Kupfersulfat 131.
Kupferverbindungen 131.
Kupfervitriol 131.
Kupferwasser 125.
Kuppelation 104.
Kyanisiren 148. 699.
Kyanol 802.

L.

Lac-Dye 841.
Lack 613.
Lackschildlaus 841.
Lagerkeller 639.
Lagermetall 75.
Lakmus 846.
Lambik 637.
Laming'sche Mischung 264. 939.
Lampantöl 340.
Lampen 917.
Lampen, elektrische 967.
Lampen, mechanische 922.
Lapis-Artikel 874.
Lapisdruck 879.
Larderellit 351.
Lasting 726.
Laternen 950.
Laticinioglas 429.
Laubholzkohle 1003.
Lauth's Violett 853.
Laverien 202.
Lazurstein 368.
Leblancprocess 211.
Lech 56.
Lecksalz 207.
Leder 735.
Lederlack 748.
Lederleim 758.
Lederöl 896.
Lehm 436.
Lehmguss 25.
Leimfabrikation 757.
Leimleder 758.
Leimprobe 762.
Leimung 523.
Lein 505.
Leinenbleiche 856.
Leinenfärberei 873.
Leinenfaser 513.
Leinenuntersuchung 509.
Leinöl 340.
Leinölfirniss 712.
Leinwand 507.
Leinwanddruck 886.
Leiokom 540.
Lepidin 834.
Letten 436.
Leuchtgas 928.
Leuchtgasreinigung 939.
Leuchtgasuntersuchung 942. 947. 1047.
Leuchtgaszusammensetzung 948.
Leuchtsätze 189.
Leuchtstoffe 887.
Leukindophenol 852.
Leukogen 268. 857.
Leukolin 835.
Levulose 542.
Liasschiefer 1016.
Libidibi 738.
Lichteinheit 890.
Lichtfarbendruck 874.
Lichtgrün 852.
Lichtmessung 889.
Lignose 517.
Ligroïn 981. 990.
Ligroïnlampe 927.
Lila 870.
Liqueur 705.
Liqueurwein 599.
Lithofracteur 193.
Lithophanien 462.
Lizari 837.
Loden 725.
Lösen 155. 222.
Loess 436.
Löthsalz 147.
Lohe 737.
Lohgerberei 736.
Lohsteine 481.
Lokao 848.
Lüster 470. 458.
Luftfilter 1044.
Luftgas 959.
Luftheizung 1044.
Luftmalz 622.
Luftmörtel 489.
Lumpen 515.
Lumpenwolle 724.
Luppe 27.
Luppenfrischerei 13.
Lupulin 618.
Lutécienne 828.
Luteolin 847. 851.

M.

Maclurin 846.
Mafurratalg 339.
Magdalaroth 824. 849.
Magenta 804. 849.
Magistral 98.
Magnesiacement 498.
Magnesiaglas 381.
Magnesiatiegel 484.
Magnesiaziegel 483.
Magnesium 113.
Magnesiumfackeln 115.
Magnesiumlicht 962.
Magnesiumoxychlorid 307.
Magnesiumseife 349.
Magnesiumsulfit 517.
Magneteisenstein 12.
Mailänderschwarz 869.
Maillechort 69.
Mainzerfluss 423.
Mais 656.
Maischen 626.
Maischkühlapparat 654.
Maischmaschine 570.
Maischprocess 649.
Maisstärke 532. 540. 586.
Maizena 540.
Majolika 467.
Malabartalg 339.
Malachit 55.
Malergold 110.
Maltose 543. 587. 627.
Malzbereitung 620.
Malzessig 686.
Malzkeime 645.
Malzprüfung 624. 638.
Malzzucker 543.
Manchesterbrenner 950.
Manchestergelb 823.
Mandarin 828. 852.
Mandarinage 886.
Mandelseife 347.
Mangan 47.
Manganit 47.
Manganneusilber 48.
Manganregeneration 312.
Manganseife 349.
Mangansuperoxyd 151.
Manganverbindungen 151.
Manila 512.
Manilahanf 508. 513.
Mannheimer Gold 69.
Maraboutseide 730.
Maraschino 706.
Marieneis 499.
Marineleim 718.
Maroquin 748.
Marseillerseife 344.
Martinsstahl 39.
Martiusgelb 851. 823.
Mascagnin 325. 337.
Maschinenpapier 525.
Maschinenschmieröl 981.
Massenöfen 1041.
Massicot 135.
Mastix 706.
Matamoros 512.
Mather u. Platt's Dämpfer 882.
Matthieu-Plessy's Grün 130.
Mauerfrass 170
Mauvanilin 807.

Mauveïn 810.
Meersalinen 199.
Meerwasser 198.
Mehl 677.
Mehlkalk 488.
Meiler 198.
Meilerverkokung 1017.
Melanylkerzen 895. 913.
Melasse 161. 545. 573.
Melassenasche 163.
Melassensoda 211.
Melassenspiritus 656.
Melissin 915.
Mennige 136.
Mercaptofarben 836.
Mercuridfulminat 149.
Mercurumsulfid 149.
Mergel 436.
Meschinleder 749.
Messing 68. 79.
Messingguss 65.
Mestica 840.
Metallargentin 87.
Metallochromie 123.
Metallpreise 11.
Metallresinate 470.
Metallurgie 5.
Metapectinsäure 561.
Methylalkohol 162. 696.
Methylanilingrün 814.
Methylanilinviolett 811.
Methylchinolin 834.
Methyldiphenylamin 813.
Methylenblau 814. 852.
Methyl-Eosin 828.
Methylgrün 815. 852.
Methyljodür 696.
Methylorange 851.
Methylviolett 853.
Milch 683. 783.
Milchglas 367. 427.
Milchprüfung 784.
Milchsäuregährung 589.
Milchzucker 783.
Miloriblau 130.
Millefiori 429.
Mineralblau 133.
Mineralgerbung 754.
Mineralgrün 132. 139.
Mineralölgas 960.
Mineralorange 136.
Mineralreich 5.
Mineralspiritus 649.
Mineralwachs 916.
Minette 12.
Minium 136.
Mirbanessenz 347.
Mirbanöl 801.
Mischbraun 847.
Misspickel 88.
Mitisgrün 134.
Mittelerze 6.
Moderateurlampe 923.
Modificationsbeize 859.
Möllern 7.
Mörtel 489.
Mohair 721.
Moirirung 733.
Moletro-Ofen 278.
Molken 783.
Mondglas 407. 422.
Moorkohle 1009.
Moortorf 1005.
Mordants 858.
Morin 846.
Morindagelb 847.
Moringerbsäure 846.
Moscovade 545.
Mousselinglas 428.
Münzfuss 103.
Münzmetall 69. 70.
Muffelfarben 461.
Mullkrapp 837.
Mungo 724.
Munjistin 838.
Murexid 836.
Muschelgold 110.
Mussivgold 144.
Myricin 915.
Myrobalanen 738.
Myrthenwachs 915.

N.

Nachbier 629.
Nachgährung 639.
Nachlauf 669.
Nadelholzkohle 1003.
Näpfchenkobalt 88.
Nährwerth 682.
Nähseide 730.
Nageleisen 31.
Nahrungsmittel 683.
Naphta 990.
Naphtalin 821.
Naphtalinfarben 821.
Naphtalingelb 823.
Naphtalinmonosulfosäure 823.
Naphtalinrosa 849.
Naphtalinroth 824.
Naphtazarin 824.
Naphtole 823.
Naphtolorange 852.
Naphtylamin 823.
Naphtylaminviolett 824.
Naphtylblau 824.
Napoleonblau 869.
Natrium 12.
Natriumalaun 365.
Natriumaluminat 341. 366.
Natriumamalgamation 106.
Natriumbicarbonat 250.
Natriumbisulfat 855.
Natriumbisulfit 268. 270.
Natriumhydrat 248.
Natriumhyposulfit 100.
Natriumnitrat 174. 176.
Natriumplumbat 136.
Natriumsalpeter 176.
Natriumseifen 342.
Natriumstannat 145.
Natriumsulfat 212. 303. 305.
Natriumwasserglas 404.
Natronglas 379.
Neft-gil 971.
Negrohead 708.
Nelkenfarbe 469.
Nenupharschwarz 868.
Neocarcellampe 923.
Nessel 507.
Nesselfäden 505.
Neublau 844.
Neuschwarz 868.
Neusilber 54. 69.
Neuwiederblau 134.
Neuwiedergrün 134.
Nevada-Borax 355.
Nicaraguaholz 839.
Nichtzucker 549.
Nickel 50.
Nickelmünzen 54.
Nickelsauen 52.
Nickelspeise 52.
Niederdruckheizung 1046.
Nikotin 702.
Niobe-Essenz 705.
Nitrate 5.
Nitroalizarin 834.
Nitrobenzol 705. 801.
Nitrobenzolfuchsinprocess 810.
Nitrocellulose 195.
Nitroglycerin 190. 191.
Nitromannit 190.
Nitrose 283. 284.
Nitroverbindungen 182.
Nopalin 828.
Nopal-Schildlaus 840.
Nordhäuser Schwefelsäure 269.
Normalkerze 890.
Normallampe 927.
Nutschapparat 572.

O.

Obergährung 637. 640.
Oberhefe 590.
Obstessig 696.
Oelblau 134.
Oele, ätherische 704.
Oelfirniss 712.
Oelgas 959.
Oelgemälde 615.
Oelgerberei 754.
Oelkitt 717.

Oellackfirniss 713.
Oelpresstuch 726.
Oelsäure 340. 896. 905.
Oelsäureseife 345.
Oelseife 342.
Oelsüss 341.
Oenantäther 604.
Oenocyanin 602.
Ofenköhlerei 1001.
Ofenheizung 1040.
Ofenverkokung 1017.
Okras 159.
Oleïn 339. 895.
Oleïnseife 345.
Oleonaphta 715.
Olivenöl 340. 615.
Olivenölseife 344.
Opalglas 427.
Opalöl 715.
Operment 89.
Optisches Glas 421.
Orange 851.
Orangemennige 136.
Orceïn 841.
Oreïde 69.
Organsinseide 730.
Orin 841.
Orlean 726. 847.
Orleansverfahren 689.
Orseille 841. 864.
Orseilleflechte 866.
Orseillepurpur 841.
Orseilline 819.
Orthonitrobenzylidenaceton 835.
Orthonitrobittermandelöl 844.
Orthonitrophenylpropiolsäure 852.
Orthonitrozimmtsäure 844.
Orthophenylprobiolsäure 885.
Orthoklas 434.
Osemundstahl 34.
Osmium 95.
Osmose 573.
Oxyanthrachinon 826.
Oxycellulose 856. 869. 878.
Oxychinolin 834.
Oxyde 5.
Oxyphoten 829.
Ozokerit 913. 971.
Ozon 856.
Ozonbleiche 853.

P.

Päonin 820. 821.
Packpapier 525.
Pakfong 69.
Pakoshaar 721.
Palladgold 105.
Palladium 95.
Palmenwachs 915.
Palmenzucker 582.
Palmitin 339. 895.
Palmitinsäure 905.
Palmöl 339.
Palmölseife 342.
Pannetier's Grün 139.
Papageigrün 134.
Papier 514.
Papierformen 524.
Papiermaché 531.
Papiermühle 520.
Papierprüfung 528.
Pappe 530.
Pappel 509.
Paraffin 969.
Paraffinbutter 978.
Paraffinkerzen 913. 931.
Paragummi 708.
Paraoxychinolin 836.
Parfümerie 704.
Parian 464.
Pariancement 504.
Pariserblau 130. 812.
Pariser Grün 815.
Pariserroth 136.
Pariser Violett 811.
Passirmaschine 859.
Pastelküpe 862.
Pasteurisiren 605. 640.
Patentstärke 539.
Patio 98.
Pattinsoniren 101.
Pechkohle 1009.
Pentahirolin 834.
Percussionspulver 190.
Pergament 755.
Pergamentpapier 531.
Peridol 424.
Perkins-Violett 810.
Perlasche 160.
Perlen 430.
Perlweiss 143.
Persio 841. 864.
Persulfcyan 836.
Perubalsam 706.
Perusalpeter 171.
Perusilber 70.
Petinetglas 429.
Petiotisiren 597. 612.
Petrocen 989.
Petrolen 988.
Petroleum 924. 982.
Petrosolaröl 924.
Pewtermetall 87.
Pfefferminze 706.
Pfeifenthon 470.
Pflanzendunen 512. 513.
Pflanzenfaser 505.
Pflanzenfaserstoff 518.
Pflanzenkost 683.
Pflanzensaft 996.
Pflanzenseide 512. 513.
Pfundhefe 674.
Phenanthren 829.
Phénicienne 820.
Phenol 819.
Phenolfarben 819.
Phenon 818.
Phenylauramin 318.
Phenylblau 821.
Phenylbraun 820. 825. 851.
Phenyldiaminbraun 810.
Phenylenbraun 817.
Phenylflavanilin 817.
Phenylroth 820.
Phlobaphen 736.
Phloxin 850.
Phormium 512.
Phosphate 6.
Phosphin 817.
Phosphor 766.
Phosphorbronze 68.
Phosphorglas 383.
Phosphorproduktion 774.
Phosphorschlacke 38.
Photogen 917. 924. 977. 981.
Photometer 889.
Phtaleïnfarben 825.
Phtalsäure 825.
Phylloxera 303.
Physik 145.
Piassava 508.
Pikabahanf 508.
Pikrat 820.
Pikratpulver 190.
Pikrinsäure 190. 820. 851.
Pinafaser 508.
Pinchback 69.
Pincoffin 838.
Pineytalg 339.
Pininsäure 341.
Pink-colour 469.
Pinna 508.
Pite 508. 512.
Pit-Oel 924.
Pitta 508.
Pittakall 821.
Plaids 727.
Plate sulfate 166.
Platin 95.
Platinapparat 294.
Platingas 956.
Platiniren 462.
Platinlichteinheit 892.
Platinlüster 470.
Platinmohr 96. 690.
Platinsalmiak 96.
Platinspiegel 414.
Plattirung 110.
Plüsch 733.
Poilseide 730.
Polaristrobometer 552.
Politur 614.
Polybasit 97.

Polyhalit 154.
Pommaden 705.
Ponceau 850. 865.
Portlandcement 492. 495.
Porzellan 449. 450.
Porzellanblau 880.
Porzellanerde 434.
Porzellanglasuren 456.
Porzellankitt 717.
Porzellanmalerei 460.
Porzellanofen 458.
Potasche 159. 321.
Potaschenanalyse 164.
Potaschenküpe 862.
Pounxa 354.
Präcipitat, weisses 149.
Presshefe 674.
Presskohle 1029.
Presslinge 554.
Pressspäne 530.
Presstorf 1005.
Presswein 597.
Primerose 828.
Primula 810.
Prinzmetall 69.
Propiolsäure 844.
Provenceröl 340.
Pseudopurpurin 838.
Puddelprocess 28.
Puddelstahl 34.
Puderzucker 545.
Pulververbrennung 186.
Pulverprobe 189.
Pumbse 458.
Pumplampe 923.
Purée 847.
Purpurcarmin 836.
Purpurin 838.
Purpursäure 838.
Puzzolanerde 491.
Pyren 829.
Pyrit 263.
Pyritabbrände 13.
Pyrogaloll 826.
Pyrogen 924. 981.
Pyroglycerin 191.
Pyrolith 1029.
Pyropapier 197.
Pyromorphit 70.
Pyroschwefelsäure 269. 270.
Pyrosin 828.
Pyroxylin 194.

Q.

Quartation 107.
Quarzziegel 483.
Quecksilber 90.
Quecksilberchlorid 148.
Quecksilberlebererz 90.
Quecksilberoxyd 148.
Quecksilberseife 349.
Quecksilbersulfid 149.
Quecksilberverbindungen 148.
Quercitron 847.
Quittenöl 705.

R.

Räuchern 795.
Raffiniren 27.
Raffinationswismuth 80.
Ramié 507. 514.
Rapsöl 340.
Raseneisenstein 13.
Rasentorf 1005.
Rast 14.
Ratafia 705.
Rattengift 88.
Rauchgase 1034. 1036.
Rauchtabak 702.
Rauchverbrennung 1053.
Rauchverzehrung 1049.
Rausch 738.
Rauschgelb 89.
Rauschroth 89.
Raymond's Blau 869.
Realgar 89.
Regenerativfeuerung 935.
Regenerativgasbrenner 851.
Regeneratoren 396.
Regina purple 853.
Regulator-Lampe 923.
Reibzündhölzer 776.
Reibzündkerzen 780.
Reichhardit 154.
Reichslampen 926.
Reinlichkeitsziffer 652.
Reis 656.
Reisglas 427.
Reisstärke 532. 539.
Reissteinglas 427.
Rennarbeit 13.
Rennstahl 33. 34.
Reservagen 858. 874. 878.
Resorcin 826. 827.
Resorcinblau 828.
Reten 829.
Retorte 35.
Retortenofen 932.
Revolverofen 220.
Rewdanskitt 50.
Rheahanf 507.
Rhodicit 351.
Rhodindine 849.
Rhodium 95.
Rhygolen 990.
Rhyolan 990.
Ricinusöl 340.
Ringofen 474. 488.
Rinman'sches Grün 48. 49.
Roccellin 865.
Rösten 6.
Röstholz 1004.
Röstkohle 1003.
Röstöfen 274.
Roheisen 13. 20. 44.
Roheisenproduktion 45. 76.
Rohkupfer 57.
Rohrzucker 542. 581.
Rohsalpeter 173.
Rohseide 729.
Rohsoda 227.
Rohspiritus 669.
Rohstein 56. 57.
Romancement 491.
Rosanilin 804. 852.
Rosanilinblau 812.
Rose bengale 828. 850.
Rosettenkupfer 57. 59.
Rosirsalz 145.
Rosolblau 821.
Rosolsäure 821.
Rosonaphtylamin 824.
Rossschwefel 264.
Rostkastanienrinde 737.
Rothbeize 368.
Rothbleierz 70.
Rotheisenerz 12.
Rothfärben 865.
Rothgerberei 736.
Rothglas 89.
Rothgültigerz 97.
Rothholz 838.
Roth, indisch 871.
Rothkohle 183. 1003.
Rothkupfererz 55.
Rothnickelkies 50.
Rothöle 805.
Rothsalz 164.
Rothwein 599.
Rothzinkerz 81.
Rouge végétale 840.
Rouille 869.
Ruberythrinsäure 837.
Rubin 424.
Rubinschwefel 89.
Rübenasche 170.
Rübengummi 561.
Rübenmelasse 335. 573.
Rübenspiritus 656.
Rübenzucker 547.
Rübenzuckerproduktion 582.
Rüböl 615.
Rum 545. 656.
Rumcouleur 586.
Rundeisen 31.
Runkelrübe 547.
Rusma 90. 742.
Ruthenium 95.

S.

Saccharimeter 552.
Saccharimetrie 549.
Saccharose 542.

Sächsischgrün 48. 49.
Sämischgerberei 754.
Säurefuchsin 850.
Säuregelb 825.
Säuregrün 852.
Säurenaphtolgelb 851.
Saffian 748.
Safflor 48. 840.
Safflorcarmin 840.
Saffranin 806. 811. 853. 849.
Saffranisol 849.
Safrosin 828.
Saftgewinnung 554.
Saftgrün 848.
Saft-Melis 571.
Sago 532. 540.
Salicor 211.
Salicylsäure 640.
Salin 163.
Salmiak 335.
Salmiakgeist 324.
Salpeter 170. 253.
Salpetermehl 173.
Salpeterplantagen 171.
Salpeterproduktion 177.
Salpeterprüfung 175.
Salpetersäure 176.
Salt cake 212.
Salz 197.
Salzbildung 153.
Salzburgervitriol 132.
Salzgärten 199.
Salzkupfererz 55.
Salzproduktion 208.
Salzsäure 212. 303.
Salzsoolen 203.
Salzthonschichte 154.
Sammet 727. 733.
Sandaracfirniss 613.
Sandguss 25.
Sandkohle 1012.
Sandstrahlgebläse 433.
Sanseveriafaser 512.
Santalin 839.
Sapanholz 838.
Saphir 424. 756.
Santelholz 839.
Santorin 491.
Sassolin 351.
Satin 733.
Satiniren 525.
Saturnzinnober 136.
Sauger 938.
Sauerteig 677.
Scaliogla 503.
Schacht 14.
Schafschweissasche 170.
Schafwolle 167.
Scharffeuerfarben 461.
Scharlach 828.
Scharte 847.
Schaumgyps 499.
Schaumwein 607.
Schawine 110.
Scheele's Grün 133.
Scheelisiren 610. 613.
Scheerenstahl 40.
Scheibenkupfer 57.
Scheideschlamm 562.
Scheidewasser 179.
Scheidung 561.
Schellack 706.
Scherben 449.
Scherbenkobalt 88.
Schicht 7.
Schieferölgas 960.
Schiessbaumwolle 191. 194. 196.
Schiesspulver 182.
Schiller 599.
Schimmelpilze 588.
Schlacken 8. 20. 56.
Schlackenanalyse 24.
Schlagsilber 78.
Schleimzucker 542.
Schlempe 673.
Schlempekohle 161.
Schlempetrocknung 674.
Schleuder 570.
Schleudermaschine 859.
Schlitzbrenner 950.
Schmalleder 741.
Schmalz 340.
Schmelzfarben 461.
Schmelzglas 427.
Schmelztiegel 484.
Schmiedbarer Guss 22. 26.
Schmiedeeisen 26. 32.
Schmiermittel 615.
Schmiermittelprüfung 716.
Schmierseifen 346.
Schminke 840.
Schnelldämpfer 882.
Schnellessig 686.
Schnitzergrün 139.
Schönfärberei 869.
Schoenit 113.
Schreibpapier 525.
Schreibtinte 847.
Schriftgiessermetall 87.
Schrot 74.
Schüttelrost 1052.
Schutzpappen 874.
Schutzreservage 874.
Schwärze 127.
Schwammlampe 927.
Schwammsteine 481.
Schwarz 847.
Schwarzbrot 677.
Schwarzer Fluss 7.
Schwarzfärben 866.
Schwarzkohle 1003.
Schwarzkupfer 57.
Schwarzvitriol 126.
Schwefel 166. 258.
Schwefelammon 328. 338.
Schwefelantimon 148.
Schwefelbalsam 265.
Schwefelblumen 260. 262.
Schwefelbor 352.
Schwefelbrand 125.
Schwefelcalcium 742.
Schwefelchlorür 303.
Schwefelkadmium 85.
Schwefelkies 13. 124. 263.
Schwefelkiesförderung 301.
Schwefelkohlenstoff 301. 940.
Schwefelnatrium 341. 743.
Schwefelöfen 273.
Schwefelquecksilber 149.
Schwefelregeneration 234.
Schwefelsäure 270.
Schwefelsäureanhydrid 270. 374.
Schwefelsäurebildung 289.
Schwefelsäureconcentration 291.
Schwefelsäurefabrikation 269.
Schwefelsäureproduktion 301.
Schwefelsäurereinigung 290.
Schwefelsäureverseifung 900.
Schwefelwasserstoff 264.
Schwefligsäure 264. 266. 564. 854.
Schweineschmalz 340.
Schweinfurtergrün 132. 134.
Schweissbarkeit 11.
Schweissen 33.
Schweisseisen 44. 45.
Schweissmittel 41.
Schweizerseife 346.
Schwelche 622.
Schwellbeize 743.
Schwerschwarz 868.
Scrubber 937.
Sebacinsäure 914.
Sebastin 193.
Sedanroth 824.
Sedantücher 867.
Seerosenschwarz 868.
Segerporzellan 456.
Seide 510. 727.
Seidendruckerei 886.
Seidenfärberei 868.
Seidenprüfung 734.
Seidenzeuge 733.
Seife 338.
Seifenbildung 341.
Seifengold 105.
Seifenprobe 349.
Seifensiederasche 159.
Seifenstein 341.
Selen 278.
Selenit 499.
Selenitmörtel 495.
Semilor 69.

Senarmontit 85.
Sericin 728.
Serranin 193.
Shoddy 724.
Siderallicht 962.
Sideringelb 140.
Siegellack 706.
Silber 97.
Silberdruck 884.
Silberglaserz 97.
Silberhornerz 97.
Silberlegirungen 103.
Silbermünzen 103. 104.
Silbernitrat 103. 150.
Silberprobe 104.
Silberproduktion 75. 102.
Silberraffinerie, elektrolytisch 121.
Silberseife 349.
Silberspiegel 413.
Silberverbindungen 150.
Silicate 6.
Singulosilicat 8.
Sinkwerke 203.
Sinterkohle 1012.
Sisal 512.
Smaragd 424.
Smaragdgrün 138. 139. 354.
Smaragdöl 715.
Soda 174. 247. 321.
Sodaasche 210.
Sodafabrikation 209.
Sodaküpe 863.
Sodaprocess 231.
Sodarückstände 232. 495.
Soda-Ultramarin 372.
Soffionis 352.
Sohlleder 745.
Solaröl 917. 924. 977. 981.
Solarölindustrie 969.
Solferino 804.
Solidgrün 816.
Solidviolet 872.
Sonnenbrenner 951.
Sonntagssalz 207.
Sorghumzucker 582.
Souples 731.
Soupliren 732.
Sphärosiderit 12.
Spaltpilze 588.
Spatheisenstein 12.
Speise 51. 56.
Speiskobalt 48.
Spencemetall 719.
Spiauter 81.
Spiegelborke 737.
Spiegeleisen 21. 23.
Spiegelfabrikation 412.
Spiegelglas 406. 410.
Spiessglanz 85.
Spiessglanzasche 86.
Spiessglanzbleierz 70.
Spinelltiegel 484.
Spiritusausbeute 652. 671.
Spiritusfabrikation 647.
Spiritusproduktion 676.
Spiritusprüfung 672.
Sprenggelatine 193.
Sprengöl 191.
Sprengstoffe 182.
Sprengstoffprüfung 195.
Sprödglaserz 97.
Sprosspilze 588.
Stabeisen 26. 32.
Stärkefabrikation 532.
Stärkegummi 540.
Stärkekitt 718.
Stärkezucker 542. 582. 585.
Stärkezuckersyrup 586.
Stahl 33. 45.
Stahlanalysen 43.
Stahlbronze 67.
Stahlgase 41.
Stahlproduktion 44.
Stahlstein 12.
Stalactiten 485.
Stangenschwefel 260.
Stangenzinn 77.
Stanniol 78.
Statische Lampen 922.
Stearin 895.
Stearinkerze 890. 894.
Stein 51.
Steinasche 160.
Steinkohle 1009.
Steinkohlengas 929. 941.
Steinkohlentheer 797. 1027.
Steinöl 982.
Steinsalz 203.
Steinzeug 464.
Steppensalz 198.
Stereochromie 405.
Sterrometall 69.
Stickoxydulgas 338.
Stinkstein 485.
Stocklack 841.
Stoffdruck 873.
Strass 423.
Strassenbeleuchtung 950.
Stratzen 515.
Streichgarn 724.
Streichwolle 722.
Streublau 48.
Strohpapier 515.
Stromzinn 76.
Strontianverfahren 578.
Strontiumseife 349.
Strophantus 513.
Stuck 503.
Studirlampe 921.
Stuferze 6.
Sturzlampe 921.
Sublimat 148.
Subsilicat 8.
Substitution 574.
Suinter 167.
Sulfat 212. 305.
Sulfat-Ultramarin 370.
Sulfide 5.
Sulfitstoff 516.
Summach 738.
Sumpfeschel 49.
Sunn 508. 514.
Swaga 354.
Syrup 545.

T.

Tabak 701.
Tachhydrit 154.
Tafelfarben 874. 883.
Tafelglas 406. 408.
Tafelroth 883.
Taffet 733.
Taffia 656.
Talg 339.
Talgkernseife 343.
Talgkerzen 912.
Talgseife 342.
Talmigold 111.
Tampico 512.
Tangkohle 165.
Tangsoda 211.
Tankwasser 334.
Tanintinte 848.
Tannenrinde 737.
Tapeten 531.
Tapioka 540.
Technologie 1.
Tellersilber 98.
Tellur 66. 278.
Tempern 25.
Ternirfarben 874.
Terpentin 706.
Terpentinölfirniss 712.
Terpentinöllackfirnisse 614.
Terra salitrosa 176.
Tetrabromfluoresceïn 826.
Tetrachinolin 834.
Thalliumglas 382. 422.
Thauröste 506.
Theer 797. 929. 1021.
Theerdestillation 798.
Theerfarbendruck 848.
Theerfarbstoffe 799.
Theerpappe 531.
Theerschwelerei 998.
Theerschwelöfen 972.
Thenardit 305.
Thionin 853.
Thiophen 799.
Thioschwefelsäure 266.
Thomasverfahren 37.
Thone, plastische 435.

Thoneisenstein 12.
Thonerde 111.
Thonerdehydrat 368.
Thonerdenatron 366.
Thonerdepräparate 359.
Thonpfeifen 470.
Thonröhren 483.
Thonwaaren 433.
Thran 341.
Thranseife 342.
Tiegelstahl 40.
Tinaprocess 99.
Tinkal 351.
Tinkana 354.
Tinte 839.
Tinte, unauslöschliche 150.
Tiza 351. 353. 354.
Töpfergeschirr 471.
Töpferöfen 464. 472.
Töpferthon 436.
Toilettenseifen 348.
Toluol 799.
Toluylenroth 849.
Tombak 123.
Topas 424.
Topazöl 615.
Torf 1005.
Torfkohle 1007.
Torftheere 979.
Torpedos 195.
Tournantöl 340.
Tournessol 846.
Toursschwarz 868.
Tramseide 730.
Trass 491.
Trauben 595.
Traubenvitriol 126.
Traubenzucker 542.
Treibherd 101.
Treppenrost 1050.
Trester 607.
Tresterbranntwein 657.
Tresterwein 597.
Triamidobenzol 819.
Trimethylaminsalze 162.
Trinitrokressylsäure 820.
Trinitrophenol 820.
Triphenylrosanilin 812.
Trisilicat 8.
Trona 210.
Tropäolin 817. 825. 851.
Tropfzink 82.
Tschuma 507.
Tubangummi 710.
Tuch 725.
Türkischroth 871.
Türkischrothfärberei 859.
Tunkapparate 778.
Turmalin 351.
Turnbull's Blau 130.
Turner's Gelb 144.
Tyralin 804.

U.

Uchatiusstahl 39.
Uebermangansäure 152.
Uhrlampe 923.
Ulexit 353.
Ulmenrinde 737.
Ultramarin 363.
Ultramarinblau 371.
Ultramaringrün 370. 371. 375.
Ultramarinroth 375.
Undichte Güsse 41.
Unschlitt 339.
Unschlittlichte 912.
Untergährung 637.
Unterhefe 590.
Unterlauge 343.
Untersalpetersäure 181.
Unterschwefligsäure 268.
Uranin 851.

V.

Vacheleder 741.
Vacuumapparat 566.
Valentinit 85.
Validin 834.
Valonia 730.
Valvoline 715. 990.
Vanadinschwarz 868.
Vanadtinte 848.
Vanillin 996.
Vaporimeter 600.
Varech 165. 251.
Vareksoda 211.
Vaselin 970.
Vateriatalg 339.
Velinpapier 524.
Velpel 727.
Venetianerweiss 144.
Verblendsteine 472.
Verdampfapparate 565.
Verdampfungsversuch 995. 1038.
Verdampfungswärme 1039.
Vergolden 109. 110. 123.
Vergoldung 462.
Verkohlung 996.
Verkupferung 123.
Vermessingen 123.
Vermillon 149.
Vernickeln 54. 123.
Verseifung 895.
Versilbern 105. 123. 462.
Verstählen 41. 123.
Verwandlungsfarben 874.
Verwesung 588.
Verwittern 6.
Verzinken 123.
Verzinnen 78. 123.
Verzuckerung 649.
Vesuvin 851.
Victoriablau 852.
Victoriagrün 816. 852.
Victoriaorange 820.
Vienneschwarz 868.
Vigognewolle 721.
Vinasse 161.
Vincent's Verfahren 162.
Violanilin 807.
Virginia-Vaselin 971.
Vitriolbleierz 70.
Vitriol, blauer 131.
" grüner 126.
" weisser 147.
Vitriolküpe 863.
Vitriolöl 269.
Vitriolstein 269.
Vixorit 190.
Vorlauf 669.
Vulkanglas 416.
Vulkanisiren 709.
Vulkanöl 615. 981.

W.

Wachsbleiche 914.
Wachs, chinesisch 915.
Wachskeller 621.
Wachskerzen 914.
Wachskrystalle 362.
Wärme, specif. 1036.
Wärmeausnutzung 1039.
Wärmebedarf für Hohöfen 18.
Wärmeeinheit 996.
Wärmeleistung 995.
Wagenlack 614. 916.
Waid 842.
Waidküpe 862.
Waldtorf 1005.
Walkererde 436. 725.
Walrathkerzen 890. 917.
Walzbarkeit 10.
Walzenglas 408.
Walzenpresse 555.
Walzwerk 31.
Wannenofen 399.
Waschblau 844.
Wascher 937.
Waschgold 105.
Washoeprocess 99.
Wasser 619.
Wasserblau 852.
Wasserdichtmachen 368.
Wassergas 953. 957. 959.
Wasserglas 341. 378. 404. 504.
Wasserglascomposition 347.
Wassermörtel 489. 491.
Wasserröste 506.
Wasserstoffsuperoxyd 856.
Wau 847.
Wedgwood 464.
Weichblei 73.
Weichgummi 709.

Weichharze 706.
Wein 595.
Weinessig 685.
Weinfarbstoff 602.
Weingeist 647.
Weingeistfirniss 712.
Weingeläger 607. 657.
Weinmost 596.
Weinprobe 600.
Weinrebenschwarz 607.
Weinrückstände 161.
Weinspiritus 657.
Weinstein 607.
Weinverbesserung 610.
Weissblech 32. 79.
Weissblechabfälle 121. 145.
Weissbleierz 70.
Weissbrot 677.
Weissfeuer 89.
Weissgerberei 750.
Weissgültigerz 97.
Weisskupfer 69.
Weissnickelkies 50.
Weizenbranntwein 653.
Weizenstärke 532. 537.
Weldon's Verfahren 314.
Wemysskohle 1015.
Werkkupfer 65.
Wienerbraun 819.
Wienergrün 134.
Wiesentorf 1005.
Willemit 81.
Wilson's Bleichflüssigkeit 318.
Winderhitzungsapparate 15.
Wintergrünöl 704.
Wismuth 79.
Wismuthglanz 79.
Wismuthocker 79.
Wolframstahl 43.
Wolfsstahl 34.
Wollastonit 390.
Wollbleiche 855. 857.
Wolle 720.
Wollfärberei 862.
Wollmesser 722.
Wollproduktion 721.
Wollschweiss 167. 721.
Wollwäscherei 168.
Wollzeugdruck 886.
Wongshy 847.
Wood's Metall 85.
Wootzstahl 34. 43.
Würfelnickel 53.
Würze 629.
Würzekochen 633.
Wüstensalz 198.

X.

Xanthin 837.
Xanthorhamnin 847.
Xylidenponceau 850.
Xyloïdin 433.
Xylol 799.

Y.

Yama-mai 727.
Yucca 512.

Z.

Zaffer 48.
Zaineisen 31.
Zanella 726.
Zeichentinte 150. 819. 848.
Ziegel 473.
Ziegel, basische 482.
Ziegelöfen 473.
Ziegelprüfung 480.
Ziegelthon 436.
Ziehbarkeit 11.
Ziervogel's Silbergewinnung 100.
Zimmtbraun 808.
Zinalin 817.
Zink 81.
Zinkanalyse 84.
Zinkblende 81.
Zinkchromat 147.
Zinkgelb 147.
Zinkgewinnung, elektrolytisch 116.
Zinkglas 382.
Zinkgrün 49.
Zinkküpe 862.
Zinkolith 147.
Zinkoxyd 146.
Zinkoxychlorür 147.
Zinkproduktion 76. 84.
Zinkseife 349.
Zinkspath 81.
Zinksulfat 147.
Zinkverbindungen 146.
Zinkvitriol 147.
Zinkweiss 83. 146.
Zinn 76.
Zinnasche 78.
Zinnchlorid 145.
Zinnkies 76.
Zinnkrätze 78.
Zinnnitrat 145.
Zinnober 90. 149.
Zinnober, österreichischer 139.
Zinnoxydnatron 145.
Zinnoxydulküpe 862.
Zinnproduktion 76.
Zinnsalz 145.
Zinnsäure 844.
Zinnseife 349.
Zinnseifen 76.
Zinnstein 76.
Zinnsulfid 144.
Zinnverbindungen 144.
Zirkonlicht 962.
Zucker 542.
Zuckerbestimmung 549.
Zuckercouleur 586.
Zuckerhirse 543.
Zuckerkalk 576.
Zuckerküpe 863.
Zuckerraffinerie 546.
Zuckerrohr 543.
Zündhütchen 150.
Zündmittel 774.
Zwillingsbrenner 950.

STAATSBIBLIOTHEK BAMBERG

Leipzig, Walter Wigand's Buchdruckerei.

Konrad Seibert
Buchbindermeister
BAMBERG.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Wagner, Johann Rudolf <<von>>,

Handbuch der chemischen Technologie

Leipzig 1886

Bamberg, Staatsbibliothek -- Ch.o.190-b
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11831959-4